Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

103883

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Dorpat, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.

Vierundzwanzigster Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1900.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 8. Juni 1900.

Seite

A. Thiel, Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren 1

Carl Friedheim und Minna Samelson, Über Permanganmolybdate. I. Abhandlung 65

L. Pissarjewsky, Die Überuran-, Übermolybdän- und Überwolframsäuren und entsprechende Säuren. Thermochemische Untersuchung . . 108

W. Herz, Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden 123

Max Gröger, Über Kupferkarbonat 127

F. W. Clarke und George Steiger, Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Natrolith, Skolecit, Prehnit und Pectolith 139

Heft 2.

Ausgegeben am 22. Juni 1900.

S. M. Jörgensen, Zur Konstitution der Platinbasen. (II. Mitteilung.) Mit 4 Figuren im Text 153

Gunner Jörgensen, Einige jodometrische Untersuchungen 183

E. Mascetti, Über Rhodanoxykobaltiake 188

G. Lunge und J. Akunoff, Über das Verhalten eines Gemenges von Benzoldampf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz. Mit 2 Figuren im Text 191

Odin T. Christensen, Untersuchungen über Manganverbindungen . . . 203

F. Quincke, Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze 220

Richard Lorenz, Zur Elektrolyse geschmolzener Salze 222

Heft 3.

Ausgegeben am 12. Juli 1900.

	Seite
F. Crotogino, Studien über Oxydationspotentiale. Mit 3 Figuren im Text	225
F. Mawrow, Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze	263
Cl. Immerwahr, Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge. Mit 1 Figur im Text	269
P. Pfeiffer, Über Chromiake. I. Abhandlung	279
Ot. Šulc, Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd. (Zweite Mitteilung.) Mit 2 Figuren im Text	305

Heft 4.

Ausgegeben am 31. Juli 1900.

Richard Jos. Meyer, Beiträge zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums	321
G. v. Knorre, Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate	369
C. A. Peters, Die Trennung und Bestimmung von Quecksilber als Merkurooxalat	402
John T. Norton jr., Die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Natriumthiosulfat	411
Arthur Rosenheim, Zur Kenntnis des Osmiums. II. Mitteilung	420
S. M. Jörgensen, Druckfehlerberichtigung	424

Heft 5.

Ausgegeben am 4. Oktober 1900.

Sachregister für die Bände 22, 23, 24	425
Autorenregister für die Bände 22, 23, 24	441
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 24.	

Referate.

Referate	148, 314
Bücherschau	152, 316

Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren.

Von

A. Thiel.

Einleitung.

Wie Nernst gezeigt hat, ist die elektromotorische Kraft einer Elektrode, d. h. ihr Potential gegen den umspülenden Elektrolyten, eine Funktion der Lösungstension der Elektrodensubstanz sowie der Konzentration der von ihr ausgesandten Ionen in der Lösung.

Das Potential einer Elektrode kann sich also ändern, wenn der Lösungsdruck des Ionen liefernden Körpers sich ändert, oder wenn die Konzentration seiner Ionen eine andere wird. Wir wollen hier nur die unpolarisierbaren, also umkehrbaren Elektroden betrachten, d. h. Metalle in Lösungen ihrer Salze.

Die Nernst'sche Formel[1] lautet:

$$E = \pi - \pi' = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{n'} \ln \frac{P'}{p'}.$$

Es stellt dieser Ausdruck die elektromotorische Kraft einer Kette aus zwei Elektroden dar. Es bedeutet darin R die Gaskonstante in elektrochemischem Maſs, T die absolute Temperatur, n und n' die Wertigkeiten der Ionen, P und P' die Lösungstensionen der betreffenden Metalle, p und p' die osmotischen Drucke ihrer Ionen in den Lösungen.

Bestehen beide Elektroden aus demselben Metalle, die Elektrolyten aus Lösungen eines seiner Salze (durch einen Heber leitend verbunden), so geht die Formel über in:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{n} \ln \frac{P'}{p'} = \frac{RT}{n} \left(\ln \frac{P}{p} - \ln \frac{P'}{p'} \right),$$

da sich ja hier in der Lösung nur gleichartige, gleichwertige Ionen befinden.

[1] Nernst, Theoretische Chemie 1898, 661 u. 664.

Durch Variation der Gröfsen P, P', p und p' erhält man zwei Typen von Ketten, sogenannte Konzentrationsketten. Ist der Elektrolyt Zinkvitriol beiderseits gleicher Konzentration, die Elektroden Zinkamalgame verschiedenen Zinkgehaltes, so tritt eine elektromotorische Kraft auf, welche von der relativen Konzentration des Zinks in den Amalgamen abhängig ist.

Die allgemeine Formel

$$E = \frac{RT}{n}\left(\ln\frac{P}{p} - \ln\frac{P'}{p'}\right)$$

geht dann über in

$$E = \frac{RT}{n}\left(\ln\frac{P_1}{p} - \ln\frac{P_2}{p}\right) = \frac{RT}{n}\ln\frac{P_1}{P_2} = \frac{RT}{n}\ln\frac{C_1}{C_2},$$

worin C_1 und C_2 die Konzentrationen des Zinks in den Amalgamen bedeuten.

Beim zweiten Typus der Konzentrationsketten bleibt umgekehrt P unverändert, während die Konzentration der Metallionen in der Lösung geändert wird.

Die entsprechende Formel ist dann

$$E = \frac{RT}{n}\left(\ln\frac{P}{p_1} - \ln\frac{P}{p_2}\right) = \frac{RT}{n}\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{RT}{n}\ln\frac{c_2}{c_1}$$

(c_1 und c_2 bedeuten hier die Konzentrationen der Zinkionen in den Lösungen).

Nernst bezeichnet diese Elektroden ganz allgemein als Elektroden erster Art oder bezüglich des Kations umkehrbare Elektroden und stellt ihnen die Elektroden zweiter Art oder bezüglich des Anions umkehrbaren Elektroden gegenüber.

Als solche definiert er Metalle in Lösungen eines ihrer schwerlöslichen Salze bei Gegenwart leichtlöslichen Salzes eines anderen Metalls mit demselben Anion.

Das Salz des Elektrodenmetalls wird bei sämtlichen umkehrbaren Elektroden ganz allgemein Depolarisator genannt, weil seine Anwesenheit die Polarisation verhindert und damit die Umkehrbarkeit bedingt.

Die Konzentration der Kationen des Depolarisators wird durch die Konzentration der wesentlich vom leichter löslichen Salze, das

wir kurz Elektrolyten nennen wollen, gelieferten Anionen nach der Dissoziationsgleichung [1] $a \,.\, b = c \,.\, k$ beeinflufst.

Demnach ist die elektromotorische Kraft einer Kette aus zwei umkehrbaren Elektroden zweiter Art:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{n'} \ln \frac{P'}{p'} = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{\frac{s^2}{c} \cdot f} - \frac{RT}{n'} \ln \frac{P'}{\frac{s'^2}{c'} \cdot f}.$$

s und s' bedeuten hier die Löslichkeiten der Depolarisatoren in reinem Wasser, c und c' die Konzentrationen der Anionen, f einen auf den osmotischen Druck bezüglichen Faktor.

Bestehen beide Elektroden aus demselben Metall, sind ferner die Depolarisatoren und Elektrolyten gleichartig, letztere nur von verschiedenen Konzentrationen, so geht vorstehende Formel über in:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{\frac{s^2}{c_1} \cdot f} - \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{\frac{s^2}{c_2} \cdot f} =$$

$$= \frac{RT}{n} \ln \frac{P \cdot \frac{s^2}{c_2} \cdot f}{\frac{s^2}{c_1} \cdot f \cdot P} = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2} = - \frac{RT}{n} \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Es verhält sich demnach diese Kette genau so, als ob ein Anionen liefernder Stoff von der Lösungstension P in Lösungen sich befände, die in Bezug auf seine Anionen verschieden konzentriert wären.

Es wäre nun sehr interessant, zu untersuchen, ob sich auch Ketten aus umkehrbaren Elektroden zweiter Art herstellen lassen, die in der Art des ersten Typus der Konzentrationsketten mit Elektroden erster Art funktionieren. Es wären dies Ketten, bei denen die Lösungstension des Anionen liefernden Stoffes bei beiden Elektroden verschieden wäre.

Ketten dieser Art sind nun in der That solche, bei denen das Metall von einem Depolarisator umgeben ist, der nicht einen einheitlichen festen Körper von konstantem Wirkungswerte darstellt, sondern eine analog wie die Amalgame wirkende homogene Mischung des die Anionen liefernden Körpers mit einem anderen.

Mit der Untersuchung derartiger Elektroden beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

---

[1] Ostwald, Grundrifs der Allgemeinen Chemie, 1899, S. 414.

Versuchsanordnung für die Potentialmessung.

Die vielfach übliche Methode der Potentialmessung mit Hilfe des Kapillarelektrometers unter Benutzung eines LECLANCHÉ-Elementes als Arbeitselement und eines Stöpselrheostaten[1] hat den grofsen Nachteil, dafs sich rasche Änderungen der zu messenden elektromotorischen Kräfte nicht schnell genug verfolgen lassen; das Vertauschen der Stöpsel und die Notwendigkeit, einen Teil der Aufmerksamkeit auf die Wahl von Widerständen der richtigen Gröfsenordnung zu lenken, bedeuten immerhin einen zwar kleinen, trotzdem aber oft schon hinderlichen Zeitverlust. Auch bedürfen die gewonnenen Resultate erst der Umrechnung.

Eine in jeder Hinsicht der älteren Mefsmethode überlegene ist die ebenfalls auf dem POGGENDORFF'schen Kompensationsverfahren beruhende von OSTWALD angegebene[2] Methode.

Eine konstante Stromquelle, also z. B. ein Akkumulator, wird durch einen Mefsdraht von entsprechendem Widerstande kurz geschlossen.

Durch Verschieben des Schleifkontaktes wird der kompensierende Punkt aufgesucht. Zur Einstellung des Akkumulators dient ein Normalelement.

Auf Vorschlag von F. W. KÜSTER benutzte ich eine weitere Modifikation der OSTWALD'schen Methode, die, wie ich glaube, an Zuverlässigkeit, Handlichkeit und bequemer Übersicht der Resultate nichts zu wünschen übrig läfst.

Ein Akkumulator nicht zu kleiner Form, dessen elektromotorische Kraft man durch geeignete Wahl der Säurekonzentration auf etwa 2.05 Volt bringt, wird kurz geschlossen durch eine Brückenwalze nach KOHLRAUSCH und einen dazu geschalteten Platindraht mit Schleifkontakt.

Die Brückenwalze ist eingerichtet wie üblich, ihr Draht macht jedoch 20 Umläufe, so dafs der ganzen Länge des Drahtes 2000 Teilstriche entsprechen; je zwei davon haben einen Abstand von etwa 3 mm. Zwanzigtausendstel des Widerstandsdrahtes lassen sich also noch gut ablesen.

Mit Hilfe eines Normalelementes wird der Schleifkontakt auf dem zugeschalteten Platindrahte so eingestellt, dafs zwischen den Enden der Brückenwalze eine Potentialdifferenz von 2.0000 Volt

---

[1] KOHLRAUSCH, Praktische Physik, 1896, S. 347.

[2] OSTWALD, Hand- und Hilfsbuch, S. 255.

besteht. Es entspricht dann die Entfernung zweier Teilstriche der Walzenteilung einer Potentialdifferenz von einem Millivolt, so dafs die Ablesung an der Walze direkt das kompensierende Potential in Zehntelmillivolt ergiebt.

Einer Potentialänderung, selbst einer ziemlich raschen, kann man durch schnelles Drehen der Walze recht gut folgen, was in vielen Fällen sehr angenehm ist.

Zur Messung diente ein nach Ostwald's Angaben hergestelltes Kapillar-Elektrometer von F. O. R. Götze in Leipzig. Aufser einer dreifachen Grobeinstellung, nach Höhe, Breite und Tiefe, besitzt das sehr elegant gearbeitete Instrument noch drei durch Mikrometerschrauben bewirkte Feineinstellungen in denselben drei Richtungen. Die Handhabung dieses Instrumentes ist daher die denkbar bequemste, die Einstellung des Quecksilbermeniskus äufserst scharf.

Die Empfindlichkeit des Apparates war derartig, dafs Ströme von 10^{-9} Ampère noch eine deutliche Bewegung des Quecksilberfadens veranlafsten. Übrigens wurde das Elektrometer stets nur als Nullinstrument benutzt.

Da bei dem immerhin nicht grofsen Widerstande der Brückenwalze infolge zahlreicher, sich rasch folgender Messungen eine wenn auch geringe Polarisation des Akkumulators sich deutlich bemerkbar machte, so wurde der Elektrometer-Schlüssel in bekannter Weise derart modifiziert, dafs er den Akkumulatorstromkreis erst in dem Momente schlofs, wo der Taster zum Zwecke des Schlusses der Versuchskette niedergedrückt wurde.

Zur Einstellung des Akkumulators wurde anfangs ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geaichtes Clark-Element von O. Wolff in Berlin benutzt, das, in Watte verpackt, im Zimmer aufgestellt wurde. Es zeigte sich jedoch, dafs das mit Thonzelle versehene Element bei Temperaturänderungen ziemlich stark nachhinkte, so dafs die elektromotorische Kraft nicht genau der Temperatur entsprach, welche das Thermometer des Elementes anzeigte.

Zwei selbstkonstruierte, kleine Normalelemente von 10 cm Höhe und 4 cm Weite, die keine Thonzellen enthielten, zeigten dieses Nachhinken nicht. Sie liefsen weder unter sich, noch gegen das geaichte Element mefsbare Differenzen der elektromotorischen Kräfte erkennen. Sie wurden im Thermostaten aufgestellt und zur Einstellung des Schleifkontakes auf dem Zuschaltdrahte benutzt.

Eine Änderung der Akkumulatoreinstellung war nur selten erforderlich und stets sehr geringfügig. Offenbar änderte sich also

die elektromotorische Kraft des Akkumulators nur sehr wenig mit der Temperatur.

Sämtliche Potentiale wurden gegen die Normalelektrode Hg | HgCl in n-KCl gemessen.

Für diese hat sich die folgende Form als sehr praktisch erwiesen.

Auf dem Boden einer zweihalsigen WOULFF'schen Flasche von 6 cm Höhe und 6 cm Weite befindet sich, mit einer etwa $^1/_2$ cm dicken Calomelschicht bedeckt, eine den Boden ebenfalls etwa $^1/_2$ cm hoch bedeckende Quecksilbermasse. In sie taucht ein in eine Glasröhre eingeschmolzener Platindraht ein. Das Glasrohr ist mit Hilfe eines durchbohrten, paraffinierten Kautschukstopfens durch den einen Tubus geführt und enthält eine Quecksilbersäule von etwa 1 cm Höhe, die den Kontakt zwischen dem eingeschmolzenen Platindrahte und dem kupfernen Ableitungsdrahte bewirkt.

Das ganze Gefäfs ist mit n-Chlorkalium gefüllt, ebenso die vorgelegten, mit Wattebäuschen zum Teil ausgestopften drei U-Röhren. Letztere schützen die Elektrode wirksam gegen das Eindringen von Stoffen aus den Versuchslösungen, welche das Potential der Normalelektrode beeinflussen könnten; Strömungen sind hier so gut wie ausgeschlossen und die Diffusion durch die mit Watte verstopften Röhren würde sehr lange Zeit in Auspruch nehmen.

Von Zeit zu Zeit werden überdies die Röhren frisch gefüllt. An dem hakenförmig aufwärts gebogenen letzten Rohr wird, mit Fett abgedichtet, ein mit n-Kaliumnitrat gefüllter Gummischlauch mit daran befindlichem Hakenrohr befestigt. Letzteres ist an den Enden ebenfalls mit Watte verstopft und wird nach jedem Versuch frisch gefüllt.

Normalelektroden dieser Form haben den grofsen Vorzug, dafs sie von Erschütterungen garnicht beeinflufst werden, so dafs selbst nach kräftigem Schütteln nicht die geringste Änderung des Potentials wahrgenommen werden kann, während die übliche Form, deren wirksame Oberfläche nur gleich dem Querschnitt eines gewöhnlichen Reagensglases ist, sich gegen Erschütterungen empfindlich zeigt. Alle Stopfen waren natürlich sorgfältigst mit Paraffin gedichtet.

Die Normalelektroden wurden dauernd in Thermostaten gehalten.

Alle Versuche wurden im OSTWALD'schen Thermostaten bei 25° ausgeführt.

An dem Thermoregulator war eine von KÜSTER seit zehn Jahren benutzte, kürzlich auch von anderer Seite beschriebene Verbesserung in Gestalt einer zur Feineinstellung des Quecksilberniveaus dienenden Schraube angebracht. Das Wasser des Thermostaten wurde durch einen Rührer mit zwei schräg gestellten Schaufeln in steter Bewegung zugleich nach oben und seitlich im Kreise erhalten.

Den Antrieb bewirkte hier, wie bei den Rührern, welche die Versuchsflüssigkeit samt dem Niederschlage in starke wirbelnde Bewegung setzten, ein Heifsluftmotor von $^1/_{60}$ Pferdekraft.

Ein Bild der Gesamtschaltung giebt die Figur 1.

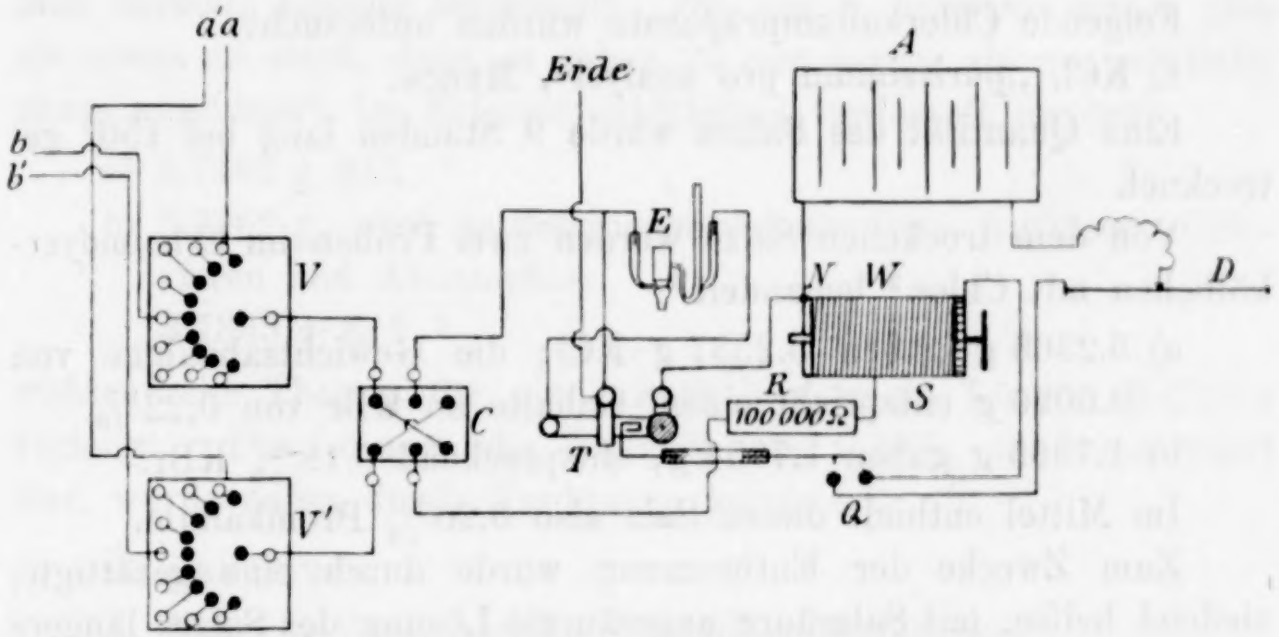


Fig. 1.

Der Strom des Akkumulators *A* (POLLAK, Type *SK* 1, 72 Amp.-Stdn. Kapacität) geht durch die Walze *W*, den Quecksilberschlüssel *Q* und den Zuschaltdraht *D*.

Die Leitung von *b* geht durch den Verteiler *V*, den Stromwender *C*, das Kapillar-Elektrometer *E* und den Tasterschlüssel *T* zum Anfang *N* des Walzendrahtes. Der andere Zweig der Leitung von *b'* geht durch den Verteiler *V'*, den Stromwender *C* und den Widerstand *R* von 10^5 Ohm zum Laufrädchen der Walze *S*. Die Quecksilberverteiler *V* und *V'* gestatten, aufser dem zur Einstellung des Akkumulators dienenden Normalelemente (Leitung *a a'*), acht verschiedene Potentiale behufs Messung nach einander anzulegen, ohne dafs bei der Schaltung ein Irrtum denkbar wäre.

Verwendete Substanzen.

Zur Ausführung der Versuche waren erforderlich: Silbernitrat, Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Silbernitrat. Dieses war aus chemisch reinem Silber im Institute dargestellt und vor der Verwendung geschmolzen worden. Es wurden davon normale und 0.1-normale Lösungen hergestellt.

Chlorkalium. Dieses Salz ist in dem Zustande, wie es im Handel erhältlich ist, stets mit Bromkalium verunreinigt.[1] Es war bei der Empfindlichkeit der elektromotorischen Untersuchungsmethode gegen Verunreinigungen hier besondere Vorsicht geboten.

Folgende Chlorkaliumpräparate wurden untersucht:

1. KCl, „purissimum pro analysi", MERCK.

Eine Quantität des Salzes wurde 9 Stunden lang bei 150° getrocknet.

Von dem trockenen Salze wurden zwei Proben im Erlenmeyerkölbchen mit Chlor[2] behandelt[3]:

a) 3.2363 g gaben 3.2337 g KCl; die Gewichtsabnahme von 0.0026 g entspricht einem Gehalte an KBr von 0,22%.

b) 1.7965 g gaben 1.7954 g, entsprechend 0.18% KBr.

Im Mittel enthielt dieses Salz also 0.20% Bromkalium.

Zum Zwecke der Entbromung wurde durch eine gesättigte, siedend heifse, mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Salzes längere Zeit (etwa 2 Stunden) ein ziemlich flotter Chlorstrom geleitet.

Das auf dem Sandbade lange Zeit scharf getrocknete Salz gab, genau wie oben behandelt, folgendes Resultat:

2.4673 g gaben 2.4669 g KCl.

Der Gewichtsverlust von 0.0004 g würde einem Gehalte an Bromkalium von 0.04% entsprechen, doch kann man die kleine

---

[1] Vergl. KÜSTER, „Über Gleichgewichtsersch. bei Fällungsreaktionen", *Z. anorg. Chem.* **19**, 85.

[2] Vergl. KÜSTER, „Überführung von Jod- und Bromkalium in Chlorkalium", *Z. anorg. Chem.* **18**, 77.

[3] Ich habe gefunden, dafs die Umwandlung von Bromkalium in Chlorkalium schon nach einmaliger Behandlung mit Chlor vollendet ist, wenn man so viel Wasser zusetzt, dafs sich alles Bromkalium auflöst. Die Verdampfung kann man noch in der Weise beschleunigen, dafs man einen Strom trockener Luft auf die Oberfläche der Flüssigkeit leitet; auch die OSTWALD'schen „Enten" (OSTWALD, „Hand- und Hilfsbuch", S. 213) wären für diesen Zweck recht gut zu gebrauchen.

Gewichtsdifferenz wohl mit Recht den Versuchsfehlern zur Last legen und somit das Chlorkalium für bromfrei halten.

2. Zur Herstellung einer zweiten Chlorkaliumlösung wurde Chlorkalium verwendet, das aus dem oben angeführten MERCK'schen durch Entbromen in gröfserem Mafsstabe gewonnen war.

6.0740 g gaben, auf der Asbestpappe stark geglüht, 6,0717 g; das Salz hatte also 0.04 % Wasser enthalten.

Durch Behandeln des gelösten Salzes mit Chlor änderte sich sein Gewicht nicht um ein Zehntelmilligramm, so dafs es als absolut rein anzusehen war.

Von jedem der beiden Chlorkaliumpräparate wurde eine zweifach normale Lösung hergestellt. Die aus 1. bereitete erwies sich als etwas zu stark, denn es gaben 25 ccm davon, als sie, mit Salzsäure angesäuert, im Erlenmeyerkölbchen verdampft wurden:

a) 3.7363 g KCl;

b) 3.7362 g, nach nochmaligem vollständigen Auflösen, Chlorieren und Abdampfen:
3.7363 g KCl, [1]

während die Theorie für eine zweifach normale Lösung 3.7295 g verlangt. Die Lösung, die demnach um 0.18 % zu konzentriert war, wurde daher durch Verdünnen korrigiert.

Bromkalium.

A. Für die Versuchsreihe Chlorsilber-Bromsilber:

1. KBr, „purissimum pro analysi", MERCK.

Das 9 Stdn. bei 150° getrocknete Salz gab folgendes Resultat:

2.3447 g wogen nach der Überführung in Chlorkalium 1.4715 g, d. h. das Salz enthielt nur 99.65 % Bromkalium, war also keineswegs als chlorfrei zu bezeichnen.

2. KBr, „chlorfrei", KAHLBAUM.

a) 5.0625 g wogen nach starkem Glühen auf der Asbestpappe 5.0604 g, was einem Wassergehalt von 0.04 % entspricht. Nach dem Chlorieren betrug das Gewicht noch 3.1707 g; das Salz enthielt danach 99,94 % Bromkalium.

b) 4.5738 g ergaben, getrocknet, 4.5715 g, entsprechend 0.05 % Wasser.

---

[1] Das Salz Nr. 1 war also nach dem Behandeln mit Chlor thatsächlich bromfrei gewesen.

Nach der Überführung in Chlorkalium wog das Salz 2.8641 g, enthielt also 99.95% Bromkalium.

Das KAHLBAUM'sche Salz war also in der That praktisch als „chlorfrei" zu bezeichnen, das MERCK'sche jedoch nicht.

Vom KAHLBAUM'schen Salze wurde eine normale Lösung hergestellt, aus der durch Verdünnen 0.1- und 0.01-normale Lösungen erhalten wurden.

25 ccm der normalen Lösung gaben nach dem Überführen und Verdampfen:

a) 1.8653 g KCl
b) 1.8657 g KCl } im Mittel 1.8655 g KCl,

entsprechend 2.9787 g KBr, während 25 ccm einer richtig normalen Lösung 2.9775 g Bromkalium enthalten sollten. Die Konzentration ist demnach um 0.04% zu grofs, also einen Betrag, der füglich zu vernachlässigen ist.

B. Für die Versuchsreihe Bromsilber-Jodsilber.

In diesem Falle hat eine geringe Verunreinigung des Bromkaliums mit Chlorkalium nichts zu bedeuten, da, selbst wenn z. B. 1% KCl darin enthalten wäre, dies für die Zusammensetzung, ja selbst für das elektromotorische Verhalten des damit erzeugten Silberhaloïdniederschlages gar nichts ausmachen würde.

Die in Wirklichkeit bei den Versuchen dieser Reihe immer vorhandene Beimengung beträchtlicher Mengen von Jodsilber würde zudem den Fehler nur noch unschädlicher machen.

Das für diese Zwecke benutze Salz war KBr „purissimum pro analysi" MERCK.

Es gaben bei der Wasserbestimmung:

a) 10.1715 g: 10.1438 g, d. h. es waren 0.27% Wasser darin enthalten;
b) 7.5889 g: 7.5677 g entsprechend 0.27% Wasser.

An zwei Proben getrockneten Salzes wurden Bestimmungen des darin enthaltenen Bromkaliums vorgenommen.

Es gaben:

a) 6.4447 g: 4.0426 g KCl, entsprechend 99.75% KBr;
b) 7.8424 g: 4.9192 g KCl, entsprechend 99,75% KBr.

Eine qualitative Prüfung erwies die völlige Abwesenheit von Jodkalium, also desjenigen Körpers, der allein, auch in geringer Menge vorhanden, die Resultate hätte beeinflussen können.

Von dem zuletzt untersuchten Salze wurde eine für Bromkalium zweifach-normale Lösung bereitet.

Jodkalium:

KJ „purissimum pro analysi", Merck.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes gaben:

a) 7.2726 g: 7.2710 g, d. h. enthielten 0.02% Wasser;

b) 7.7204 g: 7.7192 g, entsprechend 0.02% Wasser.

Es ist sehr unwahrscheinlich, dafs das Jodkalium aufser Wasser etwas anderes als Chlorkalium, etwa Bromkalium, enthielt. Es wurde daher bei der Berechnung der bei der Überführung in Chlorkalium erhaltenen Resultate als Ursache für den Minderverlust ein Gehalt an Chlorkalium angenommen.

a) 6.5537 g trockenes Salz gaben, im Rose'schen Tiegel im Chlorstrome erhitzt: 2.9481 g KCl, entsprechend 99.92% Jodkalium (wenn die Verunreinigung reines Bromkalium wäre, betrüge der Gehalt an Jodkalium 99.77%);

b) 6.8712 g gaben 3.0908 g KCl, entsprechend 99.92% Jodkalium.

Das Salz war nach der ersten Behandlung mit Chlor, die bei ziemlich niedriger Temperatur vorgenommen wurde, dunkel rotbraun, offenbar durch gelöstes Jod; als die Operation noch mehrmals bei höherer Temperatur wiederholt wurde, ging die braune Farbe in der Wärme in eine mehr violette, zum Schlusse indigoblaue Färbung über, während in der Kälte stets wieder ein mehr bräunlicher Farbenton zum Vorschein kam. Während die letzten Spuren der Färbung verschwanden, war übrigens eine Gewichtsabnahme mit Deutlichkeit nicht mehr wahrnehmbar.

Von dem analysierten Salze wurden für Jodkalium normale und daraus weiterhin 0.1- und 0.01-normale Lösungen hergestellt.

Zur Kontrolle der Richtigkeit der Silberlösung wurden je 100 ccm 0.1 n-$AgNO_3$ mit 5 ccm 2 n-KCl und mit 10 ccm n-KBr gefällt.

In den Filtraten konnte weder $Ag^{\cdot}$ noch Cl' oder Br' durch irgend wie bemerkenswerte Trübungen bei Zusatz der geeigneten Reagentien nachgewiesen werden, woraus die gleiche Normalität der Lösungen zur Genüge hervorging.

Die zur Verwendung gelangende Salpetersäure wurde durch Mischen reiner konzentrierter Salpetersäure mit Wasser hergestellt. Das spezifische Gewicht betrug 1.13, entsprechend 3.85 n-HNO_3.

Die Schwefelsäure wurde gegen Boraxlösung eingestellt und war teils 1.003-n., teils, aus dieser Verdünnung hergestellt, 0.1-normal

Elektroden.

Bei den Versuchen, die sich mit dem Silbersalze nur eines Halogens befassen, wurden nach Goodwin's[1] Vorgang mit gutem Erfolge formierte Elektroden angewandt. 1 mm starke Silberdrähte[2] von etwa 10 cm Länge wurden auf folgende Weise in die Versuchslösungen eingehängt, die sich in 1.5 Liter fassenden Bechergläsern (aus Jenaer Geräteglas) befanden und, wie oben erwähnt, samt den darin erzeugten Niederschlage ununterbrochen stark umgerührt wurden.

Mit Hilfe eines etwas erhöht am oberen Rande des Thermostaten angebrachten Verteilers konnten bis sechs Elektroden, mittels kleiner Klemmschrauben an sehr gut isolierten Kupferdrähten befestigt, in jedes Becherglas getaucht werden, so dafs sie noch etwa zur Hälfte aus der Flüssigkeit herausragten.

Kammartig ausgeschnittene Blechstreifen hielten die Kupferdrähte über dem Becherglase und damit auch die Elektroden in angemessener gegenseitiger Entfernung.

Einige Versuche wurden dadurch verdorben, dafs Quecksilbertröpfchen dem Niederschlage beigemischt sich vorfanden. Es zeigte sich, dafs aus den durch Quecksilbernäpfchen gebildeten Verteilern sich das Quecksilber zunächst ein Stück am oberen blanken Ende des Drahtes in die Höhe gezogen hatte, um dann nach Passierung der höchsten Stelle an dem nun abwärts gerichteten Drahte unter der Isolierung durch hinabzulaufen und, unten an der Klemmschraube angelangt, Tropfen zu bilden, die von Zeit zu Zeit in das Becherglas fielen.

Die Veranlassung zu diesem Phänomen war offenbar der Umstand, dafs der kupferne Leitungsdraht verzinnt war.

An einem blanken Kupferdraht kriecht das Quecksilber nicht in die Höhe; man braucht also bei Anwendung verzinnter Drähte nur das obere blanke Ende durch Abätzen von Zinn zu befreien, um dem gedachten Übelstande abzuhelfen.

Zum Zwecke der Formierung wurden die polierten Silberdrähte in ihrer unteren Hälfte in eine normale, mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerte Lösung des entsprechenden Kaliumsalzes gebracht. Es wurde bei einer Spannung von 2 Volt zunächst 5—10 Minuten alle

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 630.

[2] Der Silberdraht war aus der Gold- und Silberscheide-Anstalt Frankfurt bezogen.

halben Minuten kommutiert, um die Oberfläche des Silbers aufzulockern; dann wurden die Elektroden bei derselben Spannung 3 bis 5 Minuten als Anoden benutzt; schliefslich blieben sie etwa 10 Stunden in den betreffenden Lösungen, unter einander und gegen blanken Silberdraht kurz geschlossen, stehen.

Einige Versuche mit formierten Elektroden dieser Art, die in reinen Kaliumsalzlösungen entsprechender Konzentration steckten, aus denen vorher kein Halogensilber ausgefällt war, führten zu keinen brauchbaren Resultaten.

In für Silbersalz nur eines Halogens gesättigter Lösung gaben formierte Elektroden Potentiale, die bei den nach verschiedener Zeit ausgeführten Messungen bei derselben Elektrode nur um Decimillivolt differierten, während die Durchschnittswerte der verschiedenen Elektroden um einige Millivolt von einander abwichen.

Es wurde daher für jeden Versuch eine möglichst grofse Anzahl von Elektroden verwandt, so dafs die Mittelwerte der sehr zahlreichen Messungen wohl Anspruch auf Zuverlässigkeit haben.

Während man so in Lösungen von Salzen mit einheitlichem Anion mit Hilfe formierter Elektroden leicht zu befriedigenden Resultaten gelangt, ist dies in Lösungen gemischter Halogensalze selten der Fall.

Chlorsilberelektroden in Bromkalium + Bromsilber, und umgekehrt Bromsilberelektroden in Chlorkalium + Chlorsilber stellten sich ziemlich rasch konstant auf den Wert der entsprechenden Elektroden ein; dagegen war in gemischten Lösungen die merkwürdige Beobachtung zu machen, dafs die Potentiale, die im Falle des Chlorsilbers anfangs rasch fielen, im Falle des Bromsilbers rasch stiegen, oft, noch bevor sie sich erreicht hatten, stehen blieben, andererseits aber auch stetig, wenn auch langsam, über den richtigen Wert hinaus immer weiter fielen, resp. stiegen.

In diesen Fällen gaben Elektroden aus blankem Silberdraht weit bessere Resultate und zeigten eine relativ grofse Konstanz.

Diese Drähte wurden teils in Silbernitrat, teils in einer Lösung, die auf 1 Vol. n-Silbernitrat 3 Vol. n-Cyankalium enthielt, elektrolytisch mit Silber überzogen. Es wurden zu diesem Zwecke 5 bis 10 Minuten lang Ströme von 0.02—0.03 Ampère verwandt. Aus dem Silbernitrat schied sich das Metall in sehr schön krystallinischer Form, und zwar rein metallglänzend ab, während es aus dem Kaliumsilbercyanid als gelblich-weifser, fast porzellanartig aussehender Überzug herauskam.

In den Fällen, wo der Silberhaloïdniederschlag zu analysieren war, wurden nur nach letzterem Verfahren versilberte Elektroden benutzt, da einmal beobachtet worden war, dafs, wohl infolge Anstofsen des Rührers, kleine Silberkryställchen von den nach der ersten Art behandelten Elektroden abgefallen waren; dies hätte natürlich die Analyse des Niederschlages aufserordentlich beeinflufst.

Die so versilberten Elektroden wurden dann ausgewaschen und blieben bis zur Verwendung (mindestens eine Stunde, meist viele Stunden) in n-Silbernitrat stehen. Kurz vor dem Gebrauche wurden sie dann nochmals mit Wasser abgespült.

Von den blanken Elektroden wurden stets einige in der Versuchsflüssigkeit selbst paarweise formiert, und zwar mit 0.01 Ampère 5 Minuten oder mit 0.001 Ampère 50 Minuten lang. Sie blieben längere Zeit kurz geschlossen stehen und zeigten dann übereinstimmende Werte mit den blanken Elektroden.

Die blanken Elektroden wurden in der oberen Hälfte, also soweit sie sich in Luft befanden, wie dies auch Goodwin gethan hatte, mit Asphaltlack überzogen; als sich jedoch zeigte, dafs zuweilen bei längerer Dauer der Einzelversuche Flüssigkeit über den Lack hinaufkroch und Salz bis in die Nähe der Klemmschraube hinauf auskrystallisieren liefs, wurde später mit ausgezeichnetem Erfolge der Lack durch einen Schutzüberzug von Paraffin ersetzt, an dem die Flüssigkeit sich nicht emporzog.

Bei einem der Versuche in der Bromsilber-Jodsilberreihe zeigten sich ganz auffallende Differenzen zwischen den einzelnen, vollkommen gleich behandelten Elektroden, deren Erklärung noch nicht gelungen ist, und die sich auch beim Einsetzen immer neuer Elektroden wiederholten, so zwar, dafs der Mittelwert sämtlicher Elektroden bei jeder Messung fast derselbe war, während die Werte der einzelnen Elektroden von Messung zu Messung um mehrere Millivolt, die Werte verschiedener Elektroden bis zu 10 Millivolt von einander abwichen.

In diesem Falle bewährten sich Elektroden folgender Art aufserordentlich. 1 mm starke Platindrähte wurden am einen Ende etwa 3 cm hoch in der Lösung von Kaliumsilbercyanid mit einem Strome von 0.02—0.03 Ampère 5—10 Minuten versilbert, wobei sich das Metall als sehr schön regelmäfsiger, weifser Überzug abschied. Die Drähte blieben dann ebenfalls längere Zeit in Silbernitrat stehen. Ihr Potential war von Anfang an konstant, und zwar etwa gleich

dem Mittelwerte der vorher gemessenen, unter einander so abweichenden Potentiale.

Ab und zu bot sich die merkwürdige Erscheinung, dafs Elektroden gleich nach dem Einsetzen einen von den anderen auffallend abweichenden, zu tiefen oder zu hohen Wert ergaben. Langes Beobachten liefs keine Neigung, sich dem richtigen Werte zu nähern, erkennen; sie fielen im Gegenteil immer weiter, resp. stiegen immer höher, bis sie dann als unbrauchbar entfernt wurden.

Mit solchen Elektroden ist gar nichts anzufangen; sie sind abnorm ohne irgendwie erkennbaren Grund. Auffallend war fernerhin die Erscheinung, dafs das gemessene Potential ein etwas anderes war, wenn das Rühren eingestellt wurde, als wenn, wie gewöhnlich, der Rührapparat im Gange war, und zwar lagen die Änderungen nicht immer nach derselben Seite; meist fiel der Wert der gemessenen elektromotorischen Kraft um einige Decimillivolt.

Alle Elektroden, gleichviel ob formierte oder blanke, wurden nach dem Gebrauche in verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) reduziert, d. h. es wurde etwa 15 Minuten lang bei einer Badspannung von 4 Volt Wasserstoff an ihnen entwickelt; als Anode diente ein Silberdraht. Nach der Reduktion wurden sie mit einem Tuche abgerieben, wodurch das meist schwammig an der Oberfläche sitzende Silber entfernt wurde.

Dann wurden sie je nach dem Zwecke, dem sie dienen sollten, auf eine der oben angegebenen Weisen zu neuem Gebrauche präpariert.

Menge und Zusammensetzung der untersuchten Halogensilbergemische.

Es sollte untersucht werden das elektromotorische Verhalten von gemischten Halogensilberniederschlägen, die aus Chlorsilber und Bromsilber und aus Bromsilber und Jodsilber bestanden, einschliefslich der Grenzfälle.

Die Reihe der Versuche, die sich mit der Untersuchung der Chlorsilber-Bromsilbergemische befassen, soll künftig mit I, die der mit Bromsilber-Jodsilbergemischen ausgeführten Versuche mit II bezeichnet werden.

Um es mit vergleichbaren Zuständen des nach der Fällung resultierenden Elektrolyten zu thun zu haben, wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, dafs das Gesamtvolum nach der Fällung

bei allen[1] Versuchen fast genau 1000 ccm betrug; da die Konzentration des zugesetzten Halogenkaliums derart war, dafs nach der Fällung immer nahezu 1000 Millimole (KCl + KBr, resp. KBr + KJ) noch in Lösung waren, so war damit der Elektrolyt nach beendeter Fällung in Bezug auf die Summe der Kaliumsalze der betr. beiden Halogene normal.[2]

Vor der Fällung mit Silbernitrat wurden die Halogenkaliumlösungen durch Rühren mit Hilfe des Motors in starker, wirbelnder Bewegung erhalten; die Silberlösung wurde dann mit einer Pipette eingemessen. Die Zusammenballung des Halogensilbers war in weniger als einer Stunde so vollkommen von statten gegangen, dafs beim Abstellen des Rührens der Elektrolyt sich als vollständig klar erwies.

Auf die Eigenschaften der Niederschläge soll bei Besprechung der einzelnen Reihen näher eingegangen werden.

Ausfallende Mengen.

Es ging nicht an, die Niederschläge von den zur Potentialmessung benutzen Versuchen zu quantitativen Bestimmungen der überhaupt ausfallenden Anzahl von Millimolen zu verwenden; an den Elektroden setzte sich bei längerem Rühren eine nicht unbeträchtliche Menge Niederschlag fest, der sich nicht vollständig abspülen liefs, den andererseits abzureiben die drohende Gefahr, damit zugleich Teilchen metallischen Silbers in den Niederschlag zu bekommen, verbot. Ebenso setzte sich im unteren Ende des Hakenrohres der Normalelektrode eine beträchtliche Menge Halogensilber fest, das sich, ohne dabei zahlreiche Wattefasern mitzunehmen, garnicht quantitativ daraus entfernen liefs. Wenn nun noch in dieselbe Versuchslösung, wie das oft vorkam, über ein Dutzend Elektroden nach und nach eingesetzt wurden, wären bedeutende Verluste beim Analysieren aus den genannten Gründen nicht zu vermeiden gewesen.

Es wurden daher die Bestimmungen der überhaupt ausfallenden Mengen besonders ausgeführt, und zwar wurde bei einem Gesamtvolumen der Lösung von 100 ccm so viel Silbernitrat angewandt, dafs höchstens 10 Millimole ausfallen konnten.

---

[1] Eine Ausnahme wurde bei reinem Jodkalium gemacht, siehe S. 30.

[2] Diese Konzentration wurde gewählt im Anschlufs an die Arbeit Küster's, „Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen", l. c.

Benutzt wurden dazu: n-Silbernitrat (abgewogen die theoretisch erforderliche Menge); 2n- und n-Chlorkalium, 2n-Bromkalium, 2n-Jodkalium, 0.1n-Schwefelsäure.

a) Chlorsilber ohne viel überschüssiges Chlorkalium.

10 ccm n-$AgNO_3$, 1 ccm 0.1 n-H_2SO_4, 74 ccm H_2O; gefällt mit 15 ccm n-KCl.

Der Niederschlag wurde, wie auch in den folgenden Fällen, im Thermostaten mehrere Stunden mit der Flüssigkeit stark gerührt. Nach dem Herausnehmen und Absitzenlassen wurde die Mutterlauge durchs Filter möglichst vollständig abgegossen und der Niederschlag 5 mal unter jedesmaligem Dekantieren mit etwa 20 bis 30 ccm kaltem Wasser ausgewaschen; schliefslich wurde der Niederschlag noch 2 mal mit 50 ccm Wasser und 3 Tropfen verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.13) zum beginnenden Sieden erhitzt, aber erst nach völligem Erkalten dekantiert; mit kaltem Wasser wurde er dann aufs Filter gespült und samt dem Filter noch mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen.

Filtrat und Waschwasser waren völlig klar und gaben keine merkliche Trübung beim Vermischen.

Der Niederschlag wurde dann mehrere Stunden bei 110—120° im Trockenschranke getrocknet.

Nachdem der trockene Niederschlag möglichst vollständig vom Filter abgeschüttet worden war, wurde dieses in üblicher Weise im Rose'schen Tiegel verascht, das übrige Chlorsilber hinzugegeben und im Chlorstrome erst schwach, dann stärker, zuletzt zum Schmelzen erhitzt, im ganzen $1^1/_2$ Stunden lang, wie dies näher bei der Analyse der Niederschläge von Reihe II beschrieben ist (s. S. 32).

Zwei Versuche ergaben 1.4273 und 1.4287 g, im Mittel 1.4280 g AgCl; Abweichung vom Mittel 0.05%.

Es sind dies 9.96 Millimole Chlorsilber (10 Millimole sind 1.4339 g).

b) Chlorsilber aus normal-Chlorkalium.

10 ccm n-$AgNO_3$, 1 ccm 0.1 n-H_2SO_4, 34 ccm H_2O, gefällt mit 55 ccm 2 n-KCl.

Die Mutterlauge enthält also noch 110 — 10 = 100 Millimole KCl, d. h. ist für Chlorkalium normal.

Die Behandlung des Niederschlages war durchaus die unter a) beschriebene.

Filtrat und Waschwasser waren ebenfalls völlig klar, gaben aber beim Vermischen eine geringe Trübung.

Es wurden erhalten:

1. 1.4302
2. 1.4342
3. 1.4319

} im Mittel 1.4321 g AgCl;

gröfste Abweichung vom Mittel 0.15%.

Es waren also durchschnittlich 9.99 Millimole ausgefallen.

c) Bromsilber aus normal-Bromkalium.

Die Fällung und Behandlung des Niederschlages war genau wie bei b), nur wurde das Chlorkalium durch Bromkalium ersetzt.

Bei der Vermischung des Waschwassers mit dem Filtrate bildete sich eine ziemlich starke Trübung.

In Chlorsilber übergeführt, wogen die Niederschläge:

1.4245 und 1.4234 g, im Mittel 1.4240 g.
Abweichung vom Mittel 0.04%.
1.4240 g sind 9.93 Millimole.

d) Jodsilber aus normal-Jodkalium.

Das Verfahren der Analyse war bis auf die Ersetzung des Bromkaliums durch Jodkalium mit dem von c) identisch.

Als nach dem Dekantieren der Mutterlauge zum Zwecke des Waschens Wasser zum Niederschlage gegeben wurde, entstand sofort eine auffallend starke Trübung; das Dekantierwasser ging auch völlig trübe durch das Filter; beim zweiten Male Auswaschen war die Trübung schon sehr gering, beim dritten Male war keine Spur einer Trübung mehr zu erkennen. Waschwasser und Filtrat gaben bei der Vereinigung eine starke Fällung von Jodsilber, das sich nach dem Absetzen am Boden in Flocken vorfand.

Die Analyse ergab, wie erwartet, eine beträchtlich geringere Menge Chlorsilber, als vorher, nämlich

1.2214 und 1.2199, im Mittel 1.2206 g AgCl; Abweichung vom Mittel 0.06%.
1.2206 g sind 8.51 Millimole.

Die gewonnenen Resultate standen mit dem, was über die Löslichkeit von Halogensilber in Lösungen der entsprechenden Halogenkaliumsalze bekannt war,[1] im Einklang, bis auf das Resultat von b), das merkwürdigerweise eine gröfsere Menge Chlorsilber ergab, als a). Da eine Verunreinigung des Halogensilbers durch Kaliumsalz ausgeschlossen war (das Filtrat erwies sich nach dem zweiten Male Auskochen als halogenfrei), mufs angenommen werden, dafs in normal-Chlorkaliumlösung die Neigung zur Bildung komplexer Anionen ($AgCl_2'$) bei 25° noch sehr gering ist und demnach die Verminderung der Löslichkeit des Chlorsilbers als ausschlaggebend in Erscheinung tritt.

Nun macht allerdings die Differenz der Löslichkeit von Chlorsilber in reinem Wasser und in normal-Chlorkalium nicht den ganzen Betrag aus, um den die Bestimmungen von a) und b) differieren. Es liegen also aufserdem noch Versuchsfehler vor, und zwar, wie es scheint, bei den beiden Reihen nach entgegengesetzter Richtung.

Immerhin ist aber die Neigung der Analysen, bei Anwendung einer normal-Chlorkaliumlösung höhere Resultate zu geben, unverkennbar.

Für gewöhnlich bestimmt man den Gehalt einer Silberlösung durch Fällung als Chlorsilber ohne Zusatz von viel überschüssigem Fällungsmittel, und zwar mit gutem Grunde; denn da die Fällung sonst in der Hitze vorgenommen wird, liegt hier die Veranlassung zur Bildung komplexer Ionen in weit höherem Grade vor, als in unserem Beispiele. Nun geht aber die Spaltung komplexer Ionen in einfache bei Temperaturerniedrigung oft nur sehr langsam und unvollständig von statten, auch wenn längst eine Temperatur erreicht ist, bei der an sich die Bildung der Komplexe nur in äufserst geringem Umfange erfolgt.[2] Daher könnte eine Anwendung von zu viel Fällungsmittel erhebliche Verluste verursachen.

Wir werden aber in unserem Falle für den Gehalt der Siberlösung besser die Resultate von b) zu Grunde legen, als die von a), da sich eben gezeigt hat, dafs noch mehr Chlorsilber ausfallen kann, als eine nach gewöhnlicher Methode ausgeführte Silberbestimmung ergiebt, und die aus b) erhaltene Zahl den wirklichen Gehalt der Silberlösung demnach wohl am richtigsten darstellt.

---

[1] Dammer, „Handbuch d. anorg. Chemie“, II, 2, S. 777, 782, 787.

[2] Vgl. F. W. Küster u. A. Thiel, „Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen“ III, *Z. anorg. Chem.* **22**, 428.

Die Silberlösung ist also 0.999fach normal.

Es sind demnach bei a) 0.03 Millimole Chlorsilber zu wenig gefunden worden.

Am wichtigsten für die nachfolgenden Untersuchungen sind nun aber die Resultate von c) und d).

Während, wie wir sahen, aus einer n-Chlorkaliumlösung bei 25° das Chlorsilber praktisch quantitativ ausfällt, weisen die analogen Versuche bei Bromsilber-Bromkalium und Jodsilber-Jodkalium auf eine weit stärkere Neigung, Komplexe zu bilden, hin.

Bei c) fielen nur 9.93 Millimole Bromsilber aus 100 ccm Flüssigkeit aus. In Lösung blieben (etwas genauer berechnet) 0.057 Millimole; in 1000 ccm n-Bromkalium, also unter Verhältnissen, wie sie bei den Versuchen der Reihe II herrschten, blieben demnach 0.57 Millimole in Lösung, und fielen nur 9.43 Millimole aus.

Der aus d) erhaltene Wert von 8.51 Millimolen entspricht einer Löslichkeit von 1.48 Millimolen in 100 ccm oder von 14.8 Millimolen Jodsilber in 1000 ccm n-Jodkalium.

Da die Differenz der aus n-Chlorkalium und n-Bromkalium ausfallenden Mengen Halogensilber nur 0.57 Millimole beträgt, so wird der begangene Fehler wohl gering sein, wenn man für den einen Fall,[1] in dem der Elektrolyt nach der Fällung neben Chlorkalium gröfsere Mengen Bromkalium enthält, nämlich fast 400 Millimole, die ausfallende Menge nach der Gesellschaftrechnung berechnet, während man in allen übrigen Fällen, wo die Lösung für Bromkalium schliefslich weniger als 0.1n ist, den Einflufs des Bromkaliums durch Bildung komplex gelöst bleibenden Salzes ganz vernachlässigen kann.

In Reihe II steigt die Konzentration der resultierenden Lösung in Bezug auf Jodkalium nie über 0,01-normal, so dafs auch hier trotz der erheblichen Löslichkeit des Jodsilbers in Jodkalium ein Einflufs kaum zu konstatieren wäre.

Erforderlich ist die Kenntnis der überhaupt ausfallenden Mengen ja nur zu dem Zwecke, um zu wissen, wie grofs schliefslich die Konzentration der Anionen in der Lösung ist, da dieser Wert zur Berechnung der Löslichkeiten der gemischten Niederschläge bekannt sein mufs; für die Zusammensetzung des Halogensilbergemisches hat sie keine Bedeutung. Der in Lösung bleibende Anteil des Brom- resp. Jodsilbers ist nun aber wahrscheinlich in Form der

---

[1] Reihe I, Nr. 10.

komplexen Anionen $AgBr_2'$ resp. AgJ_2' vorhanden; es ist dabei nicht einzusehen, warum nicht auch komplexe Anionen gemischter Art, also etwa $AgBrJ'$ oder auch solche komplizierterer Zusammensetzung in der Lösung existieren sollten.

Die ganze Berechnung der Partialkonzentrationen der einzelnen Anionen ist deshalb durchaus genau kaum möglich, da die komplexen Anionen, über deren Art und Konzentration Genaueres nicht bekannt ist, keineswegs in derselben Weise einen Einfluſs auf die elektromotorisch gemessene Konzentration der Silberionen ausüben, wie die einfachen Anionen.

Zusammensetzung der Lösungen und der Niederschläge.

Reihe I.

Für die Untersuchungen an Chlorsilber-Bromsilbergemischen wurde eine Reihe von Niederschlägen gewählt, deren Zusammensetzung schon von Küster ermittelt worden war. [1]

Tabelle I giebt an, in welcher Weise die Lösungen zur Erzeugung der Niederschläge gemischt wurden.[2]

Tabelle I.

Nr.	KBr ccm		2-n KCl ccm	HNO_3 ccm	H_2O ccm	0.1-n $AgNO_3$ ccm	Milli-Mole KBr	Milli-Mole KCl
1	0		505	10	385	100	0	1010
2	100	0.01n	505	10	285	100	1	1010
3	20		505	10	365	100	2	1010
4	30		505	10	355	100	3	1010
5	50	0.1n	500	10	340	100	5	1000
6	70		500	10	320	100	7	1000
7	100		500	10	290	100	10	1000
8	20		495	10	375	100	20	990
9	100	1.0n	455	10	335	100	100	910
10	400		305	10	185	100	400	610
11	505	2n	0	10	385	100	1010	0

[1] Küster, „Über Gleichgewichtserscheinungen bei Fällungsreaktionen“, *Z. anorg. Chem.* **19**, 90.

[2] Vgl. Küster, l. c. S. 86, Nr. 6—12, sowie 15 u. 17.

Die Zusammensetzung der Niederschläge und der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Lösungen ist auf Grund der Untersuchungen KÜSTER's in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

Nr.	Ausfallende Mengen[1] Milli-Mole	Molekül-prozente AgBr	Im Niederschlage Milli-Mole		In der Lösung Milli-Mole	
			AgBr	AgCl	KBr	KCl
1	10.00	0.00	0	10.000	0	1000.0
2	10.00	7.33	0.733	9.267	0.267	1000.7
3	10.00	14.5	1.45	8.55	0.55	1001.4
4	10.00	21.6	2.16	7.84	0.84	1002.2
5	10.00	35.3	3.53	6.47	1.47	993.53
6	10.00	47.9	4.79	5.21	2.21	994.79
7	10.00	63.5	6.35	3.65	3.65	996.35
8	10.00	86.9	8.69	1.31	11.31	988.69
9	10.00	98.5	9.85	0.15	90.15	909.85
10	9.77	99.7	9.74	0.03	390.26	609.97
11	9.43	100.00	9.43	0	1000.6	0

Die dritte Spalte giebt die im Niederschlage enthaltene Menge Bromsilber in Molekülprozenten an.

Da bei KÜSTER's Untersuchungen die Silberlösung etwas schwächer war, so dafs nur 9.903 Millimole Halogensilber im Durchschnitt der ersten Versuche ausfielen,[2] war demgemäfs das Konzentrationsverhältnis KBr : KCl in Lösung und damit auch die Zusammensetzung des Niederschlages etwas anders, als bei den vorliegenden Versuchen; doch sind diese Unterschiede so minimal, dafs sie ganz vernachlässigt werden können. Einen wesentlichen Einflufs hatte jedoch die höhere Versuchstemperatur von 25° gegenüber der KÜSTER'schen von etwa 19°.

Es wurde daher die Zusammensetzung der gemischten Niederschläge auf Grund der von KÜSTER gefundenen Zahlen nach den von ihm gemachten Angaben[3] über den Temperaturkoëffizienten der Zusammensetzung für 25° korrigiert.

[1] Da sich die 0.1-normale Silberlösung als richtig erwiesen hatte (vergl. S. 17), so kann angenommen werden (siehe S. 25), dafs genau 10 Millimole, d. h. das Halogensilber quantitativ, aus der Lösung, die praktisch bis auf die von Nr. 10 und 11 nichts weiter war als n-Chlorkalium, ausfielen.

[2] l. c. S. 90.

[3] l. c. S. 89.

Eine besondere Analyse der Niederschläge erübrigte sich hiermit.

Zum Vergleich mit den analogen Werten bei Reihe II sei hier noch in Tabelle III eine Zusammenstellung von Beziehungen gegeben, die bei KÜSTER[1] in der entsprechenden Tabelle III eingetragen sind.

Tabelle III.

Nr.	$\frac{AgBr}{AgCl}$	$\frac{KBr}{KCl}$	$\frac{AgBr}{AgCl} : \frac{KBr}{KCl}$
1	0	0	—
2	0.0791	0.000267	296
3	0.170	0.000549	309
4	0.276	0.000838	329
5	0.546	0.00148	369
6	0.919	0.00222	414
7	1.74	0.00366	475
8	6 63	0.0114	580
9	65.7	0.0991	663
10	325	0.640	508
11	∞	∞	—

In der mit $\frac{AgBr}{AgCl}$ resp. mit $\frac{KBr}{KCl}$ bezeichneten Spalte sind die Verhältnisse der im Niederschlage befindlichen Mengen von Bromsilber und Chlorsilber (als Millimole), resp. die entsprechenden Verhältnisse der Mengen von Bromkalium und Chlorkalium in Lösung, eingetragen. Die Spalte $\frac{AgBr}{AgCl} : \frac{KBr}{KCl}$ giebt die Quotienten der erhaltenen Verhältniszahlen wieder.

Bezüglich der Eigenschaften des Halogensilbers sei erwähnt, dafs es sich schon etwa $^1/_2$ Stunde nach der Fällung in dicken Flocken zu Boden gesetzt hatte.

Bei sehr langer Versuchsdauer (mehrere Tage) wurde zuweilen beobachtet, dafs sich fast der ganze Bodenkörper zu kleinen Kügelchen zusammengeballt hatte, die auf dem Boden umherrollten, aber offenbar eine sehr geringe Festigkeit besafsen, da schon eine Senkung des Rührers das ganze Phänomen zerstörte.

Immer schwamm eine ganz dünne Schicht Halogensilber auf der Oberfläche der Flüssigkeit; bei den bei Reihe II ausgeführten

[1] l. c. S. 92.

Analysen bildete sich bei jedem neuen Auswaschen wieder eine neue derartige Schicht, wenn das Waschwasser in dünnem Strahle auf den zurückgebliebenen, vorher fest am Boden liegenden Niederschlag traf.

Die Farbe der Chlorsilber-Bromsilberniederschläge war bei geringem Bromgehalt die des reinen Chlorsilbers, bei höheren näherte sie sich immer mehr der des Bromsilbers.

Einmal fanden sich auf dem Boden einige erbsengrofse, harte Körner vor, die einen Kern in Gestalt eines Stückchens metallischen Silbers enthielten, offenbar infolge Anstofsens des Rührers an eine Elektrode von dieser abgelöste Silberkrystalle.

Reihe II.

Während inbetreff der Zusammensetzung gemischter Chlor-Bromsilberniederschläge schon fertige Untersuchungen vorlagen, war dies bei dem analogen Falle des Brom- und Jodsilbers nicht der Fall.

Es waren also zunächst Versuche über das zwischen Bromsilber, Jodsilber, Bromkalium und Jodkalium herrschende Gleichgewicht anzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden von den oben erwähnten Lösungen Mischungen in der in Tabelle IV angegebenen Weise hergestellt.

Tabelle IV.

Nr.	KJ ccm		2 n-KBr ccm	H_2SO_4 0.1n ccm	H_2O ccm	$AgNO_3$ ccm		Milli-Mole KJ	Milli-Mole KBr
1	0		505	10	385	100		0	1010
2	100	0.01n	505	10	285	100		1	1010
3	30		505	10	355	100		3	1010
4	70		500	10	320	100		7	1000
5	80	0.1n	500	10	310	100	0.1n	8	1000
6	90		500	10	300	100		9	1000
7	100		500	10	290	100		10	1000
8	15	1.0n	497.5	10	377.5	100		15	995
9	20		495	10	375	100		20	990
10[1]	55	2n	0	1	34	10	1.0n	110	0

Die Mischung geschah immer abends, so dafs während des die ganze Nacht hindurch (etwa 12 Stunden) erfolgten Rührens das

[1] Dieser Versuch wurde also bei einem Gesamtvolum von nur 100 ccm ausgeführt.

Gleichgewicht sicher erreicht sein mufste, was auch aus dem Potential hervorging, das Silber in diesen Lösungen annahm. Zwei Versuche zeigten, dafs schon nach 1—2 Stunden das Gleichgewicht erreicht war; bei Nr. 10 wurde einerseits die nur Jodkalium enthaltende Lösung mit Silbernitrat gefällt und dann erst das Bromkalium zugesetzt, andererseits zum reinen Bromsilber erst nachträglich Jodkalium hinzugefügt. Nach 1—2 Stunden waren die Potentiale identisch und konstant, das Gleichgewicht im System also hergestellt.[1]

Auffallende Beobachtungen wurden bezüglich der Farbe der gemischten Bromsilber-Jodsilberniederschläge gemacht.

Während das reine Bromsilber hellgelb und das reine Jodsilber nur wenig dunkler gefärbt ist, zeigten die Mischungen einen viel dunkleren Farbenton, etwa citronen- bis eigelb. Es war jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen Farbe und Zusammensetzung zu erkennen; vielmehr waren die Farbentöne bei verschiedenen Mischungen oft gleich, bei gleichen verschieden u. s. w.

Bei der Fällung des reinen Jodsilbers war nun die Anwesenheit einer Spur freien Jods zu konstatieren gewesen. Um die Entstehung freien Jods möglichst zu vermeiden, war mit nur 1 ccm 0.1 n-Schwefelsäure angesäuert worden (S. 30, Nr. 10), so dafs mit Rücksicht auf die zur Erhaltung reiner Niederschläge wünschenswerte Anwesenheit von Wasserstoffionen die Konzentration der NO_3-Ionen möglichst klein gehalten wurde. Trotzdem wurde die Lösung nach der Fällung aber fortschreitend gelber und nahm schliefslich etwa die Farbe einer gesättigten Kaliumchromatlösung an. Wenige Tropfen einer 0.2-normalen Natriumthiosulfatlösung entfärbten die Mutterlauge sofort, ohne dafs dabei eine Änderung des Potentials zu konstatieren gewesen wäre.

Auf Grund dieser Beobachtung hielt ich anfangs die abnorm gelbe Färbung der gemischten Halogensilberniederschläge für die Folge einer Beimengung sehr geringer Mengen freien Jods, obwohl die Flüssigkeit völlig farblos war.

Ein Versuch, die dunklere Färbung durch Zusatz von Thiosulfat zum Verschwinden zu bringen, hatte jedoch ein negatives Resultat und bewies somit, dafs die beobachtete Färbung mit dem Zustande der Niederschläge selbst in einem bis jetzt allerdings noch nicht aufgeklärten Zusammenhange stehen mufs.

[1] Über die analogen Verhältnisse bei Chlorsilber-Bromsilberniederschlägen vgl. Küster, l. c. S. 87.

Die Bromsilber-Jodsilbergemische zeigten ferner eine weit gröfsere Neigung, sich zu festen Körnern zusammenzuballen. Diese bildeten bald einen feinen Gries, und dann war die ganze Masse des Niederschlages in diesen verwandelt, oder gröfsere, ziemlich harte Kügelchen etwa von Hanfkorngröfse, die sich in verschiedener Anzahl in der übrigen noch flockigen Masse vorfanden. Beim Zerdrücken fand sich nicht eine Spur eines Silberkernes, wie in dem bei Reihe I beobachteten Falle.

Beim Rühren rollten diese Kügelchen auf dem Boden der Gläser herum und riefen ein lebhaftes Geräusch, etwa wie von rollendem Schrot, hervor.

Nachdem die Gläser aus dem Thermostaten genommen waren, wurde die Mutterlauge sofort möglichst vollständig abgegossen und der Niederschlag dann weiter, wie S. 23 beschrieben, behandelt, also fünfmal mit kaltem Wasser ausgewaschen und dekantiert, zweimal mit angesäuertem Wasser ausgekocht, aufs Filter gespült und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde vom Filter abgeschüttet, so viel wie freiwillig abfiel; meist blieb nur sehr wenig am Filter hängen.

Zum Zwecke der Bestimmung der im Niederschlage vorhandenen Mengen von Bromsilber und Jodsilber wurde das Halogensilbergemisch erst als solches und sodann, in Chlorsilber übergeführt, gewogen.

Das Halogensilber wurde im Rose'schen Tiegel erst einige Minuten mit einer 2 cm hohen, leuchtenden Flamme,[1] deren Spitze 2 cm vom Tiegelboden entfernt war, erwärmt, wobei die letzten Spuren oft hartnäckig zurückgehaltenen Wassers, sowie Zersetzungsprodukte der kaum zu vermeidenden geringen Mengen organischer Substanzen (Papierfasern) entfernt wurden, die bei dieser niedrigen Temperatur gröfstenteils noch nicht reduzierend wirken.

Dann wurde die Flamme auf $3-3^1/_2$ cm vergröfsert, so dafs das Halogensilber im Verlaufe von 5—10 Minuten völlig schmolz. In geschmolzenem Zustande wurde es dann noch 10—15 Minuten erhalten.

Nach dem Erkalten war es gewöhnlich hell resp. dunkel schwefelgelb und zeigte etwas graue Stellen, offenbar infolge einer

[1] Zu diesem Zwecke wurde ein sogen. Mikrobrenner benutzt, dessen Flamme mit Hilfe eines mit eingeätzter Teilung versehenen Glascylinders genau eingestellt werden konnte.

geringen Reduktion.[1] Diese bedingt natürlich kleine Fehler, die aber nicht gut zu vermeiden sind. Nachdem das Gewicht des Halogensilbers bestimmt war, wurde das Gemisch zunächst 10 Minuten lang im bedeckten Tiegel mit einer 1 cm hohen, entleuchteten Flamme angewärmt, worauf mit dem Durchleiten eines langsamen, aber regelmäfsigen Chlorstromes begonnen wurde. Nach wenigen Minuten war die Überführung in vollem Gange, es entwichen dunkelbraune bis violette Dämpfe eines Gemisches von Brom und Jod. Die Flamme wurde jetzt auf 2 cm vergröfsert, und so noch eine Stunde lang im Chlorstrome erhitzt, ohne dafs das Silbersalz schmolz.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde mit einer $3^1/_2$—4 cm hohen Flamme das Chlorsilber bis zum Schmelzen erhitzt und bei dieser Temperatur der Einwirkung des Chlorstromes noch eine halbe Stunde lang ausgesetzt.

Nach dem Erkalten zeigte das Chlorsilber fast durchweg, obwohl ganz klar und durchsichtig, eine hellrosa Färbung. Nochmaliges längeres Erhitzen im Chlorstrom beeinflufste weder Gewicht noch Farbe.

In einigen Fällen waren auf der Oberfläche des Chlorsilbers schwarze Punkte oder Fleckchen zu sehen, die beim Erhitzen an der Luft, meist ohne merkliche Änderung des Gewichtes, verschwanden; sie bestanden wohl aus Kohle.

Aus den erhaltenen Gewichten, dem des Halogensilbergemisches, sowie dem des Chlorsilbes, worin jenes übergeführt worden ist, läfst sich nun berechnen, wieviel Prozent von jedem Körper in der Mischung enthalten waretn.

Das Verfahren is ein sogenanntes indirektes.

Ist g das Gewicht des Halogensilbergemisches und g' das des

---

[1] Nach Fresenius, Quant. Analyse, 1875, I, 481, wird reines Jodsilber beim Veraschen des Filters im Tiegel durch die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe nicht reduziert. Bei einem von mir angestellten diesbezüglichen Versuche liefs sich jedoch nach dem Veraschen metallisches Silber nachweisen.

Fresenius giebt ferner an (S. 209), dafs die Reduktion von Jodsilber durch Zink bei Gegenwart von Wasser nur unvollständig sei. Ich habe aber nach etwa 24 stündiger Einwirkung von Zink auf geschmolzenes Jodsilber bei Gegenwart von Wasser, das mit etwas Salzsäure versetzt war, nicht die geringste Spur unreduzierten Salzes auffinden können.

Übrigens hat kürzlich J. Bougault (*Chem. Centralbl.* **1899**, II, 348) ein Verfahren zur Bestimmung der Halogene angegeben, das auf der völligen Reduzierbarkeit der Silberhaloïde, auch von Jodsilber, mit Zink fufst.

Chlorsilbers nach der Überführung, so enthält das Gemisch 500.80 $- \frac{g'}{g} . 656.25$ Gewichts-Prozente Jodsilber.[1]

Hieraus ergeben sich auch sogleich die eventuellen Versuchsfehler. Jede der beiden Gröfsen g und g' birgt in sich eine Unsicherheit, die im Falle einer Halogensilberbestimmung von der Art der hier vorliegenden, wo die gewogenen Mengen etwa 2 (g) und 1.2 (g') g betragen, kaum kleiner als 0.05 % angesetzt werden darf; das würden für g 0.0010, für g' 0.0006 g sein.

Bei g, wo die Möglichkeit einer Reduktion durch organische Körper auch bei sorgfältigstem Arbeiten vorhanden ist, wird eine Unsicherheit von einem Milligramm nicht zu hoch gegriffen sein, während man bei der Umwandlung des Gemisches in Chlorsilber eine Genauigkeit auf ein halbes Milligramm erreichen kann.

In vielen Fällen werden nun derartige Differenzen in entgegengesetztem Sinne wirken, wodurch sich der Fehler etwas verkleinert; andererseits liegt aber die Möglichkeit vor, dafs sich die Fehler addieren, dafs also, während g', der Zähler in dem oben angeführten Ausdrucke, zu grofs ist, g, der Nenner, zu klein ausfällt, so dafs der Quotient beider eine weitere Vergröfserung des Fehlers aufweist.

Ist z. B. der Fehler beiderseits 0.05 %, so differiert der Quotient schon um etwa 0.1 %. Um ebensoviel wird natürlich auch der ganze Ausdruck $656.25 . \frac{g'}{g}$ falsch, d. h. um 0.66, und das Resultat ist, dafs schliefslich der Wert für das im Niederschlag enthaltene Jodsilber um $^2/_3$ % falsch wird.

Da oben nur mäfsige Versuchsfehler vorausgesetzt wurden, so können auch Abweichungen bis gegen 1 % vorkommen (s. Tab. V, Nr. 9).

Es wurden folgende Analysenresultate erhalten:

(Siehe Tabelle V auf S. 29.)

Auf Grund der Kenntnis der überhaupt ausfallenden Mengen Halogensilber, der Zusammensetzung der Lösung vor der Fällung und der Zusammensetzung des Niederschlages ergeben sich nun die in der Tab. VI zusammengestellten Resultate.

[1] Betreffs der Berechnung dieser Zahlen vgl. Küster, „Rechentafeln für Chemiker", Leipzig 1894.

Tabelle V.

Nr.	Gewichts-Prozente AgJ		Mittel
	a	b	
2	11.77	11.62	11.7
3	34.13	34.42	34.3
4	74.73	74.58	74.7
5	84.53	—	84.5
6	93.51	—	93.5
7	98.72	—	98.7
8	99.83	99.95	99.9
9	99.92	99.03	99.5

Tabelle VI.

Nr.	Ausfallende Mengen Milli-Mole	Im Niederschlage				In der Lösung Milli-Mole	
		Gw.-Proz. AgJ	Mol.-Proz. AgJ	Milli-Mole AgJ	Milli-Mole AgBr	KJ	KBr
1	9.43	0	0	0	9.43	0	1000.6
2	9.43	11.7	9.6	0.903	8.53	0.097	1001.47
3	9.43	34.3	29.5	2.78	6.65	0.22	1003.35
4	9.43	74.7	70.2	6.62	2.81	0.38	997.19
5	9.43	84.5	81.4	7.68	1.75	0.32	998.25
6	9.43	93.5	92.0	8.68	0.75	0.32	999.25
7	9.43	98.7	98.4	9.28	0.15	0.72	999.85
8	9.43	99.9	99.9	9.42	0.01	5.58	994.99
9	9.43	99.5	99.4	9.42[2]	0.01	10.58	989.99
10[1]	8.51	100.0	100.0	8.51	0	101.49	0

Der besseren Übersicht halber folge hier gleich noch die Tab. VII, die der für die analogen Verhältnisse bei Chlorsilber-Bromsilbermischungen aufgestellten Tab. III entspricht.

(Siehe Tabelle VII auf S. 30.)

Schon auf den ersten Blick geht aus den Tab. VI und VII hervor, dafs wir es bei den Bromsilber-Jodsilbergemischen mit anderen Verhältnissen zu thun haben, als bei den aus Chlorsilber und Bromsilber bestehenden Niederschlägen.

[1] Volum 100 ccm.

[2] Eigentlich 9.37; da diese Zahl aber offenbar infolge von Versuchsfehlern zu tief liegt, darf wohl mindestens 9.42 angenommen werden.

Tabelle VII.

Nr.	$\frac{AgJ}{AgBr}$	$\frac{KJ}{KBr}$	$\frac{AgJ}{AgBr} : \frac{KJ}{KBr}$
1	0	0	—
2	0.112	0.000097	1160
3	0.443	0.00022	2020
4	2.50	0.00038	6560
5	4.65	0.00032	14500
6	12.3	0.00032	38300
7	65.6	0.00072	91100
8	942	0.0056	178000
9	942	0.0107	93400
10	∞	∞	—

Bei Reihe I zeigt die 6. Spalte der Tab. II ein ununterbrochenes Wachsen des Gehaltes der Lösung an Bromkalium, entsprechend der Anreicherung des Bromsilbers im Niederschlage.

Ebenso zeigt Spalte 3 der Tab. III, dafs sich die Zusammensetzung der Lösung ganz kontinuierlich ändert.

Betrachten wir dagegen die entsprechenden Werte der Reihe II, also die Spalte 7 der Tab. VI und Spalte 3 der Tab. VII, so treffen wir auf ganz andere Erscheinungen. Während hier der Gehalt des Niederschlages an Jodsilber sich ebenfalls kontinuierlich zu dessen Gunsten ändert, verschiebt sich die Zusammensetzung der Lösung nicht ebenso.

Bis Nr. 4 ist ein Steigen der in Lösung befindlichen Menge Jodkalium zu konstatieren. Von Nr. 4 bis Nr. 6 bleibt dann die Menge des Jodkaliums innerhalb der Versuchsfehler etwa gleich, um von Nr. 7 an sehr rasch anzusteigen, so dafs einer Zunahme des Jodsilbers um $1^1/_2\,\%$ eine Zunahme des Jodkaliums um $1500\,\%$ entspricht.

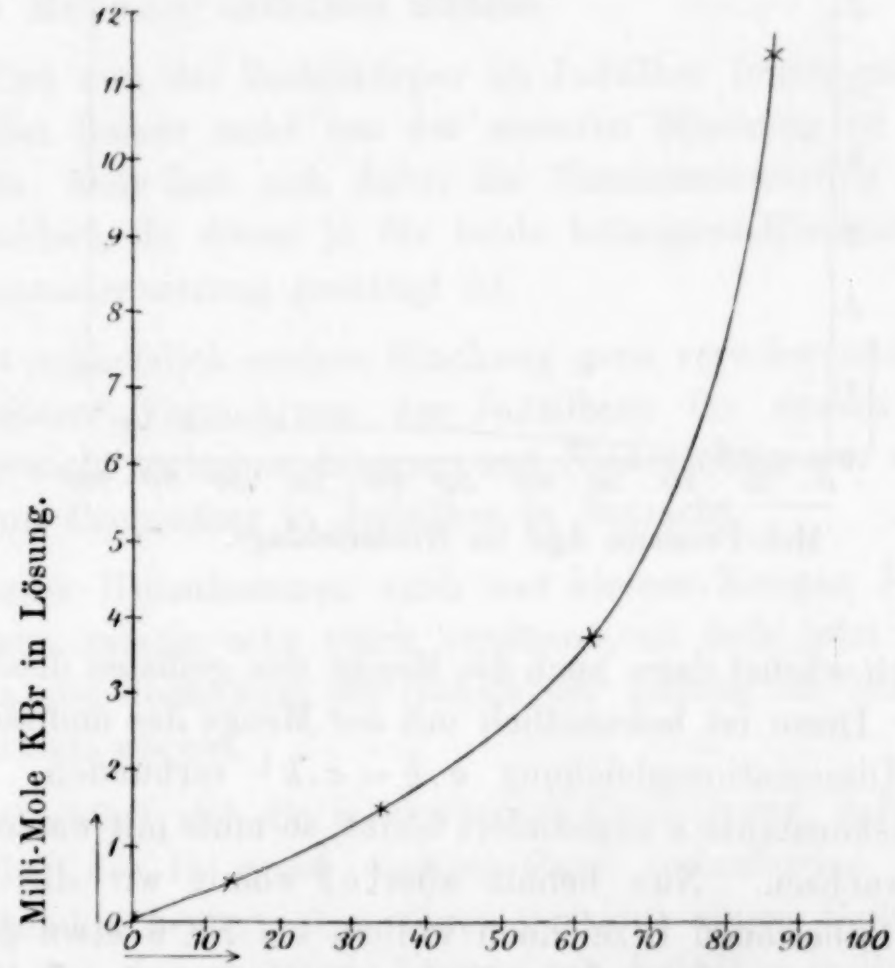
Von Nr. 2 bis Nr. 4 entspricht einer Vermehrung des Jodsilbers um etwa $750\,\%$ eine solche des Jodkaliums von etwa $400\,\%$, während von Nr. 3 bis Nr. 6, wo der Gehalt an Jodkalium in Lösung unverändert bleibt, die Menge des Jodsilbers um etwa $300\,\%$ zunimmt.

Die angenäherte Proportionalität zwischen der Zusammensetzung des Niederschlages und der der Lösung, wie sie bei Reihe I aus Spalte 4 der Tab. III so deutlich hervorgeht, ist also bei Reihe II

nur in dem ersten Teile, etwa bis in die Gegend zwischen Nr. 3 und Nr. 4 zu beobachten; alsdann bleibt trotz erheblicher Veränderung der Zusammensetzung des Niederschlages die der Lösung dieselbe (bis Nr. 6), um zum Schlusse bei nur geringer Veränderung des Niederschlages sich ganz unverhältnismäfsig schnell zu ändern. Besonders anschaulich werden die gedachten Verhältnisse bei graphischer Darstellung.

Kurve I giebt diese für Reihe I, Kurve II ebenso für Reihe II.

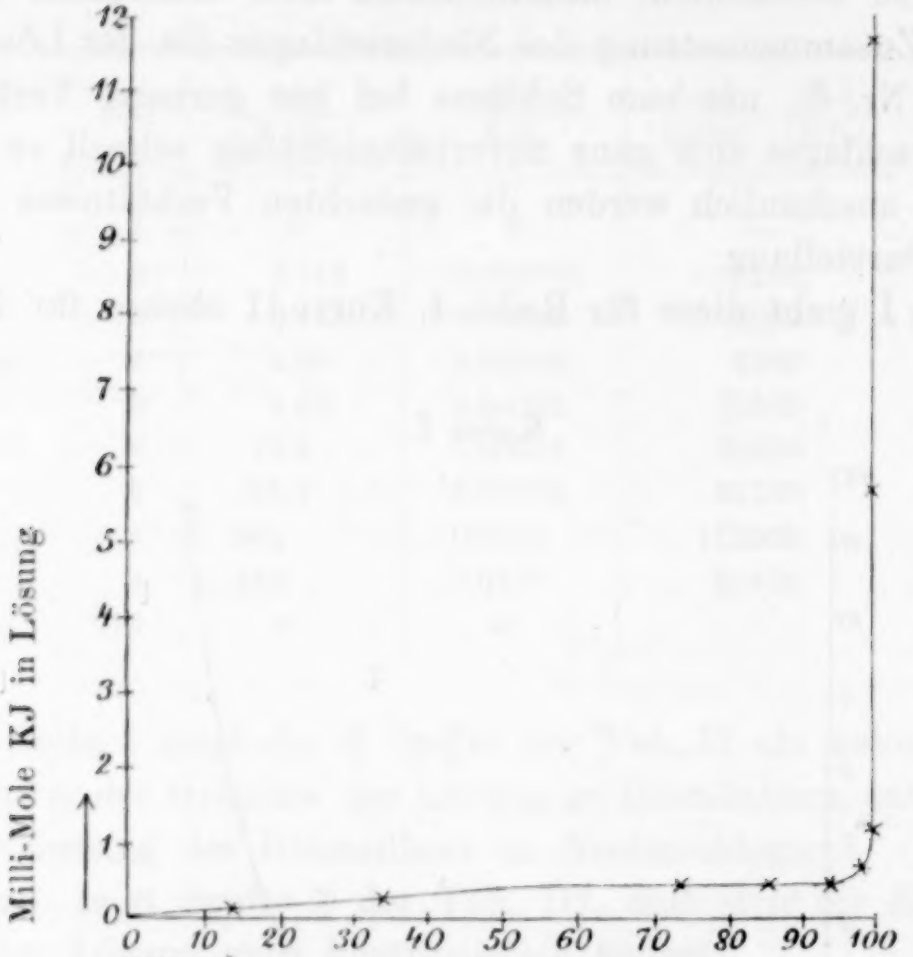
Kurve I.



Diese Erscheinungen weisen darauf hin, dafs Bromsilber und Jodsilber keine vollständige Mischungsreihe bilden.

Dem anfangs vorhandenen reinen Bromsilber mischen sich bei steigendem Zusatze von Jodkalium bis zum Gleichgewicht wachsende Mengen von Jodsilber bei, so dafs eine homogene Mischung von Jodsilber mit Bromsilber entsteht, die an ersterem immer konzentrierter wird. Infolgedessen wird nach dem Verteilungssatze auch die Menge des in Lösung befindlichen undissoziierten Jodsilbers zunehmen.

Kurve II.



Zugleich wächst dann auch die Menge des gelösten dissoziierten Jodsilbers. Diese ist bekanntlich mit der Menge des undissoziierten durch die Dissoziationsgleichung $a \,.\, b = c \,.\, k$ [1] verbunden. Da die Dissoziationskonstante k ungeändert bleibt, so mufs mit wachsendem c auch $a \,.\, b$ wachsen. Nun behält aber a, womit wir die Konzentration der Silberionen bezeichnen wollen, bis Nr. 6 etwa denselben Wert bei, wie wir später bei Besprechung der durch Potentialmessungen erhaltenen Resultate sehen werden. Es mufs also b, die Konzentration der Jodionen, d. h. in dieser Verdünnung auch die Konzentration des in Lösung vorhandenen Jodkaliums, etwa in demselben Verhältnis wachsen, wie c, und demnach auch wie der Prozentgehalt des Niederschlages an Jodsilber.

Ist nun das Bromsilber für Jodsilber gesättigt, so würde, wenn nicht andererseits auch etwas Bromsilber sich in überschüssigem Jodsilber löste, reines Jodsilber ausfallen. Aus der Kurve II kann man entnehmen, dafs sich dem Bromsilber annähernd etwa bis 30 %

[1] Ostwald, „Grundrifs der Allgemeinen Chemie“ 1899, S. 414.

Jodsilber beimischen, dagegen umgekehrt Bromsilber dem Jodsilber nur bis etwa zu 5 %. Sind also im ganzen 10 Millimole Halogensilber ausgefallen, so enthält danach, wenn die Sättigung für Jodsilber gerade erreicht ist, der Niederschlag etwa 3 Millimole Jodsilber und 7 Millimole Bromsilber. Wird nun noch so viel Jodkalium zur Lösung gefügt, dafs nach Herstellung des Gleichgewichtes 4 Millimole Jodsilber im Niederschlage sind, so würde der Bodenkörper schliefslich, damit Gleichgewicht herrscht, eine gesättigte Lösung von Jodsilber in Bromsilber (2.5 Millimole auf 5.9 Millimole) neben einer gesättigten Lösung von Bromsilber in Jodsilber (0.1 auf 1.5 Millimole) enthalten müssen.

Wird nun der Bodenkörper an Jodsilber immer reicher, so verschwindet immer mehr von der ersteren Mischung zu Gunsten der letzteren, ohne dafs sich dabei die Zusammensetzung des Elektrolyten ändert, da dieser ja für beide homogene Mischungen konstanter Zusammensetzung gesättigt ist.

Ist schliefslich erstere Mischung ganz verschwunden, so kommt bei weiterer Vermehrung des Jodsilbers für dessen Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösung und Niederschlag nur noch die Lösung von Bromsilber in Jodsilber in Betracht.

Durch Hinzukommen auch nur kleiner Mengen Jodsilber wird diese nun relativ sehr stark verdünnt, so dafs jetzt bei weiterem Zusatze von Jodkalium der Gehalt der Lösung an letzterem ungeheuer rasch wächst.

So erklärt sich die merkwürdige Erscheinung, dafs die Kurve II gegenüber der in einem einzigen Zuge verlaufenden Kurve I zwei Wendepunkte besitzt, von denen der eine einem Bodenkörper entspricht, der eine gesättigte Lösung von Jodsilber in Bromsilber darstellt, der zweite einem solchen, der von einer gesättigten Lösung von Bromsilber in Jodsilber gebildet wird. Näheres über die Natur der Chlor-Bromsilber- und Brom-Jodsilbergemische soll weiter unten bei Besprechung der Löslichkeitsverhältnisse gesagt werden.

Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze.

Reihe I.

Chlorsilber-Bromsilbermischungen.[1]

Die Thatsache, dafs Chlorsilber und Bromsilber sich homogen mischen, liefs erwarten, dafs Silberelektroden in Lösungen der gemischten Salze Potentiale annehmen würden, welche von denen der Chlorsilber- und der Bromsilberelektrode abweichen; die Thatsache, dafs die genannten Haloïde sich in jedem Verhältnis mischen, liefs einen regelmäfsig gestalteten, vollständigen Kurvenzug für die zu erhaltenden Potentiale vermuten.

Die nach der oben angegebenen Methode bestimmten Potentiale wurden, wie erwähnt, gegen eine Normalelektrode gemessen, so dafs direkt die elektromotorischen Kräfte der Kette Hg | HgCl in n-KCl | AgX in n-KY | Ag gemessen wurden, worin AgX und KY allgemein ein Halogensilbergemisch und das zugehörige Halogenkaliumgemisch bedeuten.

Der positive Strom flofs im äufseren Schliefsungsbogen stets vom Quecksilber zum Silber, d. h. es schlug sich Quecksilber nieder, während sich Silber auflöste. Je schwerlöslicher nun der Niederschlag war, je weniger Silberionen er also in Lösung schickte, um so gröfser war wegen des kleineren osmotischen Gegendruckes der Silberionen die Neigung des Silbers, sich aufzulösen, desto gröfser also auch die gemessene elektromotorische Kraft.

Eine gegen den Elektrolyten negativ geladene Elektrode ist nach der Definition[2] positiv; also ist die Silberelektrode hier stets positiv im Vergleich mit der Normalelektrode. Setzen wir das absolute Potential der letzteren mit Ostwald[3] gleich — 0.560 Volt, so bleibt das absolute Potential der Silberelektrode in allen Fällen ebenfalls negativ, da die gemessene Potentialdifferenz stets kleiner blieb, als 0.560 Volt.

---

[1] Vgl. die diesbezügliche vorläufige Mitteilung *Z. anorg. Chem.* **23**, 25.

[2] Le Blanc, Elektrochemie 1896, S. 177.

[3] Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, S. 258.

Es wurden so folgende Resultate erhalten:

Tabelle VIII.

Nr.	Mol.-Prozente AgBr	E.M.K. Potential Millivolt		q
1	0	50.0	−510.0	—
2	7.33	51.3	−508.7	5.4
3	14.5	53.0	−507.0	4.7
4	21.6	54.0	−506.0	5.5
5	35.3	58.0	−502.0	4.4
6	47.9	62.9	−497.1	3.7
7	63.5	70.2	−489.8	3.2
8	86.9	89.9	−470.1	—
9	98.5	140.0	−420.0	—
10	99.7	177.5	−382.5	—
11	100.0	198.0	−362.0	—

In die zweite Spalte sind die Molekularprozente Bromsilber im Niederschlage eingetragen. Sehr merkwürdige Verhältnisse giebt die letzte, mit q bezeichnete Spalte wieder.

Es sind darin die Zahlen eingetragen, die man erhält, wenn man die Molekularprozente Bromsilber durch die Differenzen der zugehörigen Potentiale gegen das Potential der Chlorsilberelektrode dividiert.

Es ist hiernach bei den weniger bromhaltigen Niederschlägen die Änderung des Potentials eigentümlicherweise ungefähr proportional dem Gehalte an Bromsilber.

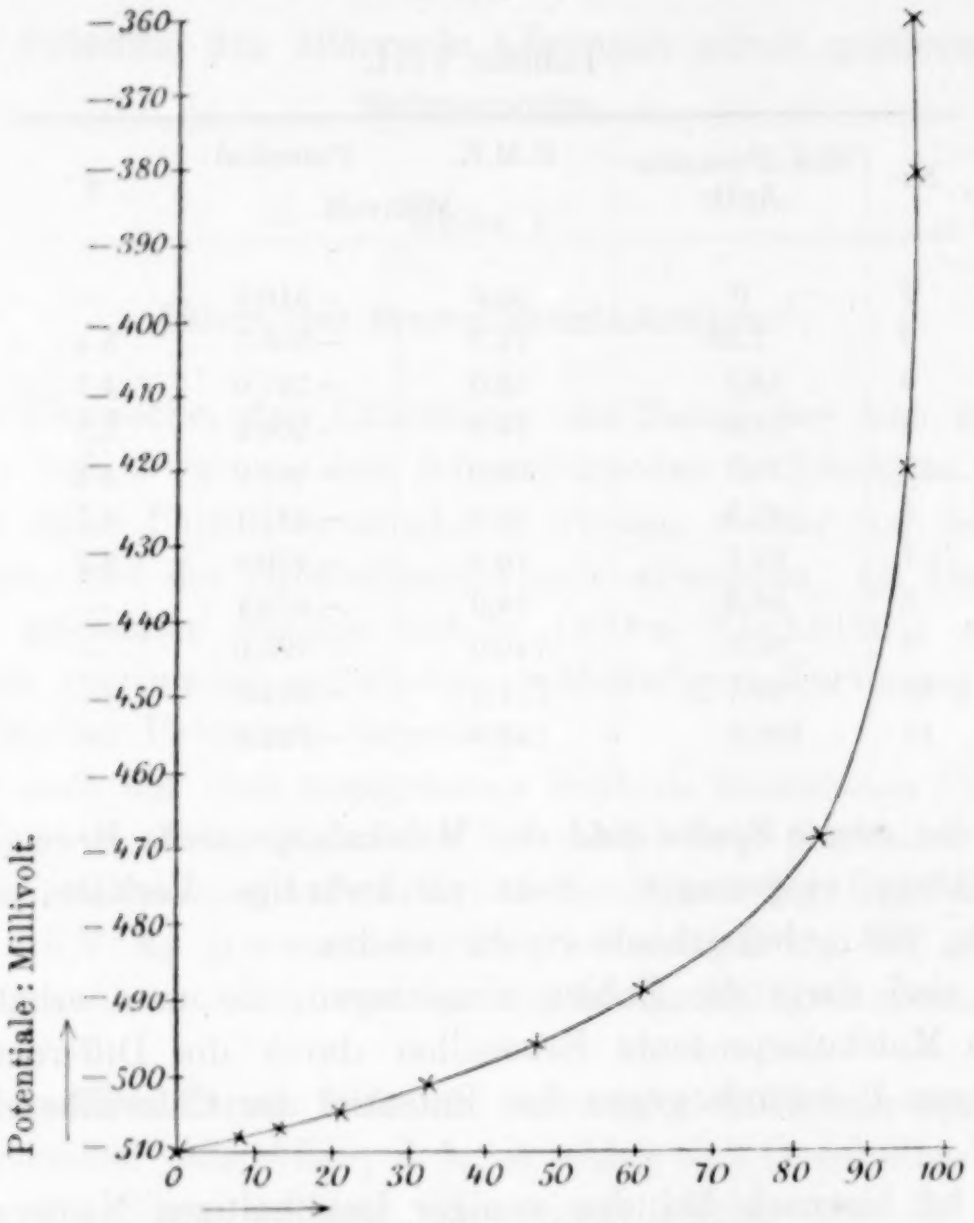
Wie die Tabelle zeigt, steigt mit wachsendem Prozentgehalt des Gemisches an Bromsilber die elektromotorische Kraft und fällt das Potential in regelmäfsigerWeise. Sehr deutlich ist dies zu erkennen, wenn man das Potential als Funktion der Zusammensetzung des Niederschlages darstellt, d. h. wenn man in graphischer Wiedergabe die Zusammensetzungen als Abscissen, die Potentiale als Ordinaten aufträgt.

Diesem Zwecke dient Kurve III, die Potentialkurve der Chlorsilber-Bromsilbergemische.

(Siehe Kurve III auf S. 36.)

Es existieren also „Mischpotentiale“ des Silbers, beruhend auf der Gegenwart von Depolarisatoren, die homogene Mischungen von Chlorsilber und Bromsilber sind.

Kurve III.



Zersetzungsspannungen.

Die Thatsache, dafs „Mischpotentiale“ auftreten, läfst erwarten, dafs auch für die Zersetzungsspannungen gemischter Halogensalzlösungen bei Anwendung einer Silberanode Werte gefunden werden würden, die von den Werten für die reinen Haloïde abweichen.

Es war dies um so interessanter, als H. Specketer[1] in einer Arbeit über die Elektroanalyse gemischter Haloïde gezeigt hat, dafs sich durch Anwendung verschiedener Spannungen Chlor, Brom und Jod in Form ihrer Silbersalze praktisch quantitativ von einander trennen lassen.

---

[1] „Über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Chlor, Brom, Jod“. Inaugural-Dissertation. Göttingen 1898.

Um die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen sich diese Trennung bewerkstelligen liefse, bestimmte er Zersetzungsspannungen an Lösungen, die das Kaliumsalz je eines Halogens enthielten und in Bezug auf die Konzentration der Wasserstoffionen definiert waren.

Er benutzte dann zur Analyse Spannungen, die zwischen den für reine Haloïde gefundenen Zersetzungsspannungen lagen, und erzielte damit gute Analysenresultate.

Nach seiner Berechnung[1] ist die Zersetzungsspannung unter den von ihm gewählten Bedingungen $E = -0.78 - 0.058 \cdot \log \frac{s^2}{c}$, worin s die Löslichkeit des betreffenden Silbersalzes in reinem Wasser, c die Konzentration der entsprechenden Anionen in Lösung bedeutet.

Dieser Ausdruck ist nun nichts weiter, als das Potential des Silbers in der Lösung des betreffenden Silberhaloïds.

Es stellte somit die Messung von Zersetzungsspannungen eine Methode dar, um die auf dem Wege der Potentialmessung gefundenen Resultate zu prüfen, soweit dies gegenüber der viel genaueren Potentialmessung in Betracht kommen kann.

Specketer arbeitete in der Weise, dafs er die Platinkathode, an die Wasserstoff geleitet wurde, zusammen mit der Silberanode in demselben Raume hatte.

Es kann bei dieser Anordnung demnach der Fall eintreten, dafs bei Stromdurchgang an der Anode gar kein Halogensilber gebildet wird, sondern dafs hier der molekulare Wasserstoff zu Wasserstoffionen aufgeladen wird, an Stelle des Halogensilbers also Halogenwasserstoff entsteht.

Nur in dem Falle, dafs ein Jodid der Elektrolyse unterworfen wird, kann natürlich der Wasserstoff keinen Einfluſs ausüben, da sich bekanntlich Silber in Jodwasserstoff unter Wasserstoffentwickelung löst; eine Umkehrung dieses Vorganges ist wegen der praktischen Unerreichbarkeit des dazu nötigen Wasserstoffdruckes ausgeschlossen.

Bei Bromiden und noch mehr bei Chloriden liegen aber andere Verhältnisse vor.

Eine weitere Störung bei der Messung der Zersetzungsspannungen nach dieser Methode kann andererseits noch dadurch ver-

[1] l. c. S 24.

anlafst werden, dafs sich die kleine Oberfläche der Silberanode sehr schnell mit einer schlecht leitenden Schicht von Halogensilber überzieht.

Schon aus den ersten zur Bestimmung von Zersetzungsspannungen — zunächst für n-Chlorkalium, wobei die Lösung zugleich für Schwefelsäure 0.1-normal war — angestellten Versuchen ging die Richtigkeit der obigen Annahmen hervor. Da es sich somit nicht mehr um eine Kontrolle der Potentialmessungen handeln konnte, sondern die weiteren Messungen lediglich dem Zwecke dienten, den Einflufs des Wasserstoffes auf die Anode zu studieren, so konnte die ganze Versuchsanordnung wesentlich vereinfacht werden; der benutzte Apparat war ja nicht dafür bestimmt, genaue Aufschlüsse darüber zu geben, wie sich der Elektrolyt bei Anwendung verschiedener Spannungen verhält, sondern vielmehr, welche Nebenumstände bei Anwendung derselben Spannung auf das Resultat von Einflufs sind.

Die Zersetzungszelle.

Das Elektrolysiergefäfs (siehe Fig. 2) bestand aus zwei an einander mit Kork und Draht gut befestigten Standcylindern von 10 cm Höhe und 4 cm Weite. Die beiden Stöpsel trugen je 4 Bohrungen.

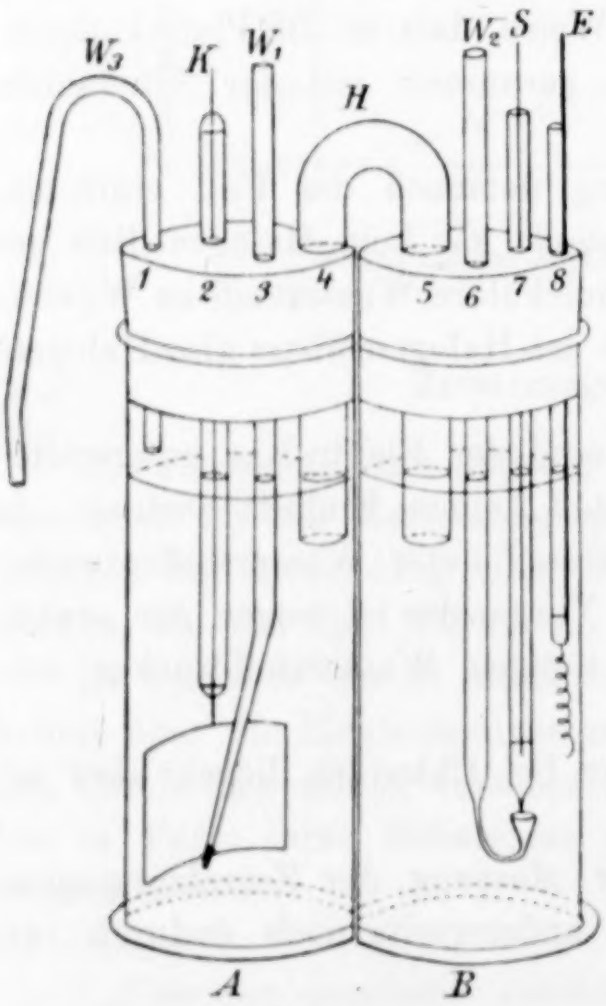


Fig. 2.

Ein durch die Bohrungen 4 und 5 geführter, mit gelatiniertem Versuchselektrolyten gefüllter Heber von etwa 1 qcm Querschnitt und 18 cm Länge verband die beiden mit der Versuchsflüssigkeit gefüllten Gefäfse.

Durch die Bohrung 2 geht ein dünnes Gasrohr, das die an einem eingeschmolzenen Platindraht befestigte Kathode *K* aus platiniertem Platinblech von 2×25 qcm Oberfläche trägt. Im anderen Gefäfse steckt in Bohrung 7 die Anode *S*, ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Silberdraht von 1 mm Stärke,

der etwa $^1/_2$ cm aus der Fassung herausragt, in 8 eine Hilfselektrode *E* in Form einer ebenfalls eingeschmolzenen Spirale aus Silberdraht derselben Stärke. Den Kontakt mit den Kupferdrahtableitungen bewirkt auch hier etwas Quecksilber.

Durch das in 3 eingesetzte, am unteren Ende zur Kapillare ausgezogene Glasrohr W_1 kann ein Wasserstoffstrom an die Kathode geleitet werden; durch die in 1 steckende Röhre W_3, die am äufseren Ende unter Wasser taucht, findet das Gas wieder seinen Ausweg.

In derselben Weise dient W_2 in 6 zur Zuleitung von Wasserstoff an die Silberanode. Während alle Verschlüsse am Stopfen von *A* luftdicht sein müssen, ist dies bei *B* aus praktischen Gründen nicht thunlich; es ist vielmehr die Bohrung 5 etwas weiter, als der Umfang von *H* erfordert; der überflüssige freie Raum wird dann mit Watte gut verstopft. So hat der durch W_3 eingeleitete Wasserstoff freien Abflufs, während eine Zumischung von atmosphärischem Sauerstoff durch Strömung ausgeschlossen ist. Der gröfseren Sicherheit wegen wurde dann noch die Eintrittsöffnung für den Wasserstoff direkt unter die Anode gelegt, wie die Figur zeigt, so dafs die Anode gegebenen Falles sich stets in einer mit Wasserstoff gesättigten Umgebung befinden mufste.

Die ganze Zersetzungszelle befand sich dauernd im Thermostaten bei 25°.

Versuchsanordnung.

Ein Bild der Gesamtschaltung giebt in schematischer Darstellung die Figur 3.

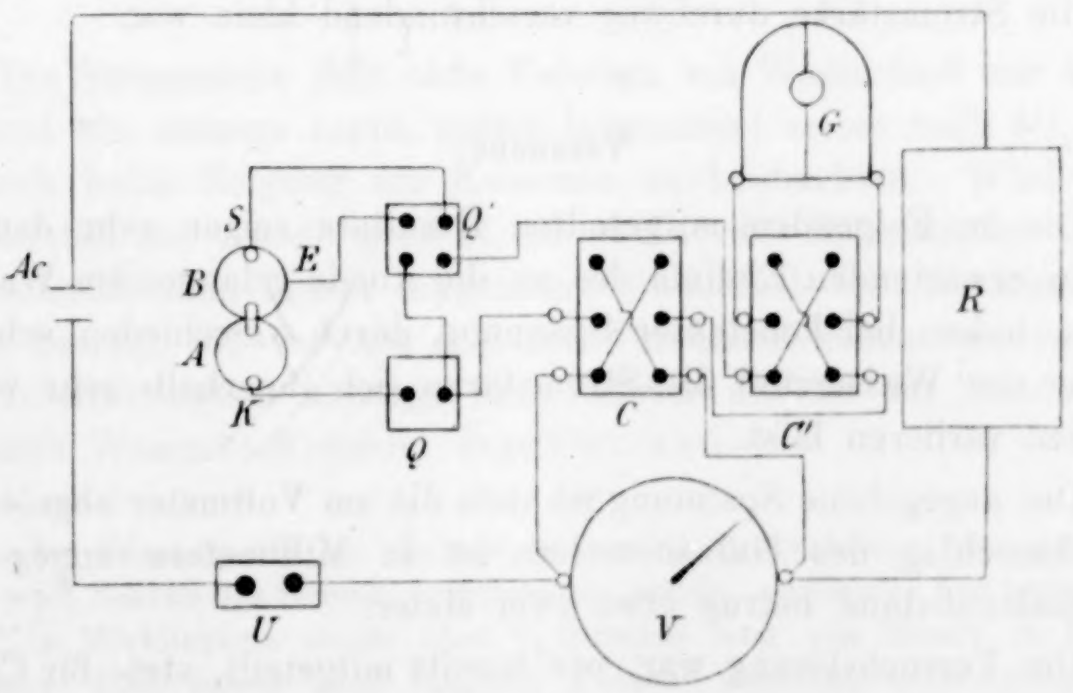


Fig. 3.

Im Stromkreise des Akkumulators Ac liegt ein Stöpselrheostat R mit Widerständen von 1—4000 Ohm, ein Präzisionsvoltmeter V und ein Schlüssel U.

Das Voltmeter (von KEISER und SCHMIDT) ist direkt in halbe Decivolt geteilt, so dafs man Centivolt sehr sicher und halbe Centivolt noch mit genügender Genauigkeit ablesen kann.

Die Genauigkeit der Ablesung würde auch dann noch genügen, wenn es darauf ankäme, den Wert der Zersetzungsspannungen wirklich zu bestimmen, da diese Messungen ja gewöhnlich nur auf Centivolt genau sind.

Von den Klemmen des Voltmeters wird der zur Elektrolyse der Versuchslösung zu benutzende Strom abgezweigt. Durch zwei Stromwender C und C', von denen letzterer zur Kommutation der Galvanometerausschläge dient, das Spiegelgalvanometer G (von DUCRETET und LEJEUNE, Paris; Ausschlag bei einem Skalenabstand von 1 m : 4 mm pro $\frac{1 \text{ Volt}}{10^6 \text{ Ohm}}$), sowie zwei Quecksilberschlüssel Q und Q' wird die Zersetzungszelle an die Voltmeterklemmen angelegt. Durch Umsetzen der Bügel der Quecksilberschlüssel Q und Q' kann die Anode S mit Hilfe der Hilfselektrode E wieder reduziert werden.

Der Ausschlag des Voltmeters giebt direkt die Spannung an, die an seinen Klemmen herrscht; durch Einschaltung von Widerständen im Rheostaten R kann man diese beliebig variieren. Die abgelesene Spannung ist praktisch fast identisch mit der an der Zelle liegenden Badspannung, da der äufsere Widerstand nicht grofs und die Stromstärke durchweg verschwindend klein war.

Versuche.

Die im Folgenden mitgeteilten Resultate zeigen sehr deutlich den zu erwartenden Einflufs des an die Anode gelangenden Wasserstoffes, indem bei konstanter Spannung durch verschieden schnelle Zufuhr von Wasserstoff die Stromstärke sich innerhalb sehr weiter Grenzen variieren läfst.

Die angegebene Spannung ist stets die am Voltmeter abgelesene. Der Ausschlag des Galvanometers ist in Millimetern angegeben; der Skalenabstand betrug etwa zwei Meter.

Die Versuchslösung war, wie bereits mitgeteilt, stets für Chlorkalium normal, für Schwefelsäure 0.1-normal.

Versuch I.

Die Platinkathode befand sich im Wasserstoffstrome im Gefäfs *A* (s. Fig. 2, S. 38), die Silberanode im Gefäfs *B*, nicht von Wasserstoff bespült.

Spannung Volt	Ausschläge Millimeter	Zeit[1] Stdn.	Zeit[1] Min.	Bemerkungen
0.9	42		0	rasch fallend
	22.5		3[2]	
	17.4		10	
	13.9		20	
	11.1		30	
	9.9		40	
	8.6		50	
	7.9	1	—	
	6.8	1	15	
	6.3	1	35	
	5.4	2	19	
	3.6	3	32	
		3	33	Beginn der Wasserstoffzuleitung zur Anode
	5.3	3	34	
	6.6	3	38	
	7.5	3	46	
	8.1	3	59	
	8.5	4	28	
	8.5	4	42	
	8.5	4	52	

Die Stromstärke fällt ohne Zuleiten von Wasserstoff zur Anode dauernd ab, anfangs rapid, später langsamer; selbst nach $3^1/_2$ Stdn. ist noch keine Neigung zur Konstanz zu beobachten. Wird dann Wasserstoff zur Anode geleitet, so wächst die Stromstärke wieder, erst schnell, dann immer langsamer; schliefslich tritt Konstanz ein, deren Betrag, wie wir aus späteren Versuchen sehen werden, von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher der an der Anode verbrauchte Wasserstoff wieder zugeführt wird.

---

[1] In dieser Spalte ist die seit der ersten Beobachtung, die möglichst rasch nach Schlufs des Stromes vorgenommen wurde, verflossene Zeit angegeben.

[2] In Wirklichkeit wurde über $^5/_4$ Stunden lang von Minute zu Minute gemessen, dann immer nach längeren Pausen; sämtliche zwischenliegenden Messungen ordneten sich dem Gange ein.

Zur Kontrolle wurden nun noch einige Versuche in der SPECKETER'schen Anordnung angestellt.

Zu dem Zwecke wurde die Silberanode, in einem kleinen Stopfen befestigt, in Bohrung 4 (s. Fig. 2, S. 38) luftdicht eingesetzt.

Der Wasserstoffstrom berührte so die Anode nicht direkt, sondern bespülte nur die Kathode. Die Resultate waren folgende.

Versuch II.

Spannung Volt	Ausschläge Millimeter	Zeit Stdn.	Zeit Min.	Bemerkungen
0.3	53 [1]		0	[1] Die Skala schwankte im Fernrohr auf und ab
	17—18 [1]		9	
	12½—14 [1]		22	
	11—12 [1]		44	
	15—17 [1]		44½	
				Wasserstoff abgestellt; fällt sofort auf
	12			
	12		45	Hält sich ganz konstant
	12		56	
			57	Wasserstoff in schwachem Strome wieder durchgeleitet, stieg sofort auf
	17		57	pendelte dann zwischen
	14—16 [1]		58	
	14—16 [1]	1	1	
		1	2	Wasserstoffstrom verstärkt
	19	1	2	
	16—18 [1]	1	3	
	16 [1]	1	5	Nochmalige Verstärkung des H_2-Stromes änderte nicht wesentlich
	17 [1]	1	8	
	14	1	9	Wasserstoff schwächer: sofort gefallen
	14—15 [1]	1	9½	
	14—15 [1]	1	13	
		1	13	Wasserstoff abgestellt; rasch gefallen auf
	11½	1	14	
	11½	1	18	bleibt konstant
		1	18	Langsam Wasserstoff eingeleitet
	20 [1]	2	37	[1] Schwankend
	16—17 [1]	2	41	

Spannung Volt	Ausschläge Millimeter	Zeit Stdn.	Zeit Min.	Bemerkungen
	8[1]	3	2	[1] Schwankend
	10—13[1]	3	3	
		3	3	Wasserstoff abgestellt; ruckweise gefallen auf
	8	3	3	
	7	3	$3^1/_2$	Langsam wieder eingeleitet
	5.8	3	$3^3/_4$	
	5.5	3	4	
	5.5	3	5	
	5.5	3	29	
	2.3	5	28	
		5	29	Starker Wasserstoffstrom durchleitet: sofort gestiegen auf
	7	5	29	Abgestellt; sofort gefallen auf
	2.5	5	29	
	2.2	5	30	Konstant
	2.0	8	28	
	5.0	22	41	
		32	28	Die Silberanode wurde herausgenommen; sie zeigte eine matt-weifsliche Oberfläche und wurde durch Behandlung mit Ammoniak wieder blank und glänzend. Der Überzug kann wohl nur aus Chlorsilber bestanden haben, das die Elektrode mehr und mehr isolierend einhüllte.

Die Resultate des Versuchs II weisen deutlich darauf hin, dafs es einen sehr wesentlichen Unterschied ausmacht, ob Wasserstoff zur Anode gelangt (selbst wenn das Gas sie nicht direkt bespült) oder nicht; auch die Stärke des Gasstromes zeigt sich von Einflufs.

Auf Grund der Annahme, dafs der Einflufs des Wasserstoffes in einer Reduktion des Halogensilbers an der Anode, resp. in einer Aufladung des molekularen Wasserstoffes zu Ionen, d. h. also in einer Salzsäurebildung, besteht, war zu erwarten, dafs durch Anwendung verschieden starker Wasserstoffströme sich das Resultat noch weiterhin würde modifizieren lassen.

Während bei Versuch II die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes nicht systematisch variiert wurde, war dies bei Versuch III der Fall. Die Anode steckte hier wieder in Gefäfs *B*, so dafs, während an die Kathode der Wasserstoff ununterbrochen ganz

gleichmäfsig geleitet wurde, das Tempo der Zuleitung zur Anode beliebig verändert werden konnte.

Bei Spannungen von 0.1 und 0.2 Volt war eine Vermehrung des Stromdurchganges durch Einleiten von Wasserstoff noch nicht zu konstatieren, dagegen war der Einflufs von 0.3 Volt an schon sehr deutlich und wuchs bei Anwendung höherer Spannungen sehr beträchtlich.

Versuch III.

Bei 0.3 Volt Spannung stieg der Ausschlag durch Einleiten von Wasserstoff von 2.2 mm auf den konstanten Wert von etwa 5 mm, nachdem er im Maximum 8 mm erreicht hatte; bei 0.4 Volt von 2.2 auf konstant 4.8; bei abwechselndem Abstellen und Anstellen des Wasserstoffstromes liefs sich der Ausschlag ganz regelmäfsig zwischen 2 und 5 mm hin- und hertreiben. Bei 0.5 Volt stieg der Ausschlag von 2.4 auf 5.0 mm; bei 0.6 Volt von 2.4 auf 18.2 mm.

Der Einflufs verschiedener Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes zeigte sich sehr schön bei Versuchen mit Spannungen von 0.7 und 0.8 Volt, die deshalb hier ausführlich wiedergegeben werden sollen.

Spannung Volt	Ausschläge Millimeter	Zeit Stdn.	Zeit Min.	Bemerkungen
0.7	230		0	
	44.5		34	
	18.5	1	42	
	3.6	17	21	
	3.5	18	9	
	3.5	19	5	
		19	5	In der Minute 60 Blasen Wasserstoff zur Anode
	4.8	19	9	
		19	14	Wasserstoff stärker, etwa 300 Blasen pro Minute
	9.5	19	16	
	24.9	19	45	
	24.9	19	49	Wasserstoff stürmisch eingeleitet (19^{45})
		19	49	Wasserstoff ganz abgestellt
	22.0	19	51	
	20.0	20	13	
	12.8	20	47	

Spannung Volt	Ausschläge Millimeter	Zeit Stdn.	Zeit Min.	Bemerkungen
	9.6	22	43	
	7.8	24	15	
	5.1	26	39	
0.8	190		0	
	54		11	
	24.1		57	
	8.6	2	40	
	5.6	4	59	
	3.4	18	4	
	3.3	20	51	
	3.3	25	6	
		25	6	pro Min. 60 Blasen Wasserstoff zur Anode
	5.8	25	8	
	9.3	26	5	Schwanken der Skala
		26	5	300 Blasen
	14.2	26	6	
	18.4	26	10	
	21.0	26	15	
	22.0	26	19	
	22.8	26	29	
	22.3	26	42	
		26	42	Wasserstoffstrom stürmisch
	22 8	26	43	
	22.6	26	49	
	24.0	26	59	
	23.7	27	4	
		27	4	Wasserstoff abgestellt
	21.5	27	$4^1/_2$	
	16.6	27	44	
	7.8	42	10	
	3.6	47	32	
	3.6	50	—	

Aus den bei Versuch III erhaltenen Zahlen ergiebt sich ein deutlicher Einfluſs der Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes auf den beobachteten Ausschlag.

Diese Resultate veranlaſsten mich, eine Vergleichung der durch Potentialmessung gefundenen, ja an sich schon viel zuverlässigeren Werte, mit den analogen, eventuell durch Messung von Zersetzungsspannungen zu findenden, zu unterlassen.

Reihe II.

Bromsilber-Jodsilbermischungen.

Nach dem, was wir auf S. 36 über die Mischungsverhältnisse von Bromsilber und Jodsilber erfahren haben, war zu erwarten, dafs die Potentiale dieser Reihe in Bezug auf ihre relativen Werte sich von denen der Reihe I etwa in derselben Weise unterscheiden würden, wie die in Tabelle VI Spalte 7 angeführten Werte von denen der Spalte 6 in Tabelle II.

Die Experimentaluntersuchung bestätigte diese Annahme.

Die auf dieselbe Weise, wie bei Reihe I, gemessenen Potentiale der Reihe II sind in Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX.

Nr.	Mol.-Prozent AgJ	E.M.K. Millivolt	Potential Millivolt
1	0	198.0	−362.0
2	9.58	196.0(?)	−364.0(?)
3	29.5	199.6	−360.4
4	70.2	199.4	−360.6
5	81.4	199.0	−361.0
6	92.0	200.9	−359.1
7	98.4	211.7	−348.3
8	99.9	280.2	−279.8
9	99.4	300.3	−259.7
10	100.0	422.8	−137.2

Eine Betrachtung der 4. Spalte dieser Tabelle zeigt, dafs erst bei sehr hohem Gehalte des Niederschlages an Jodsilber sich das Potential merklich von dem des reinen Bromsilbers unterscheidet.

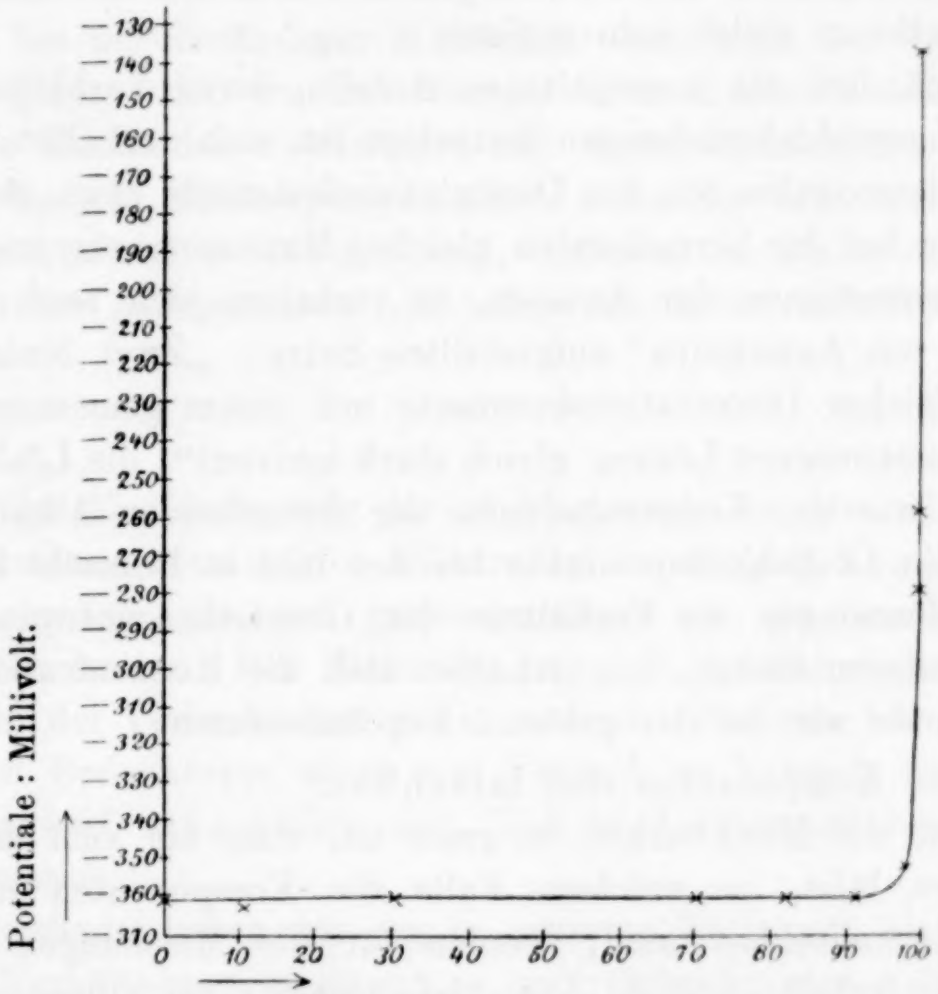
Während die Anwesenheit von nur 14.5% Bromsilber im Chlorsilber das Potential um 3 Millivolt erhöht, bewirkt bei Reihe II erst die Beimischung von 92% Jodsilber dieselbe Veränderung.

Die Potentialkurve (S. 47), Kurve IV, läfst diese Verhältnisse sehr deutlich vor Augen treten.

Der für das Potential von Nr. 2 gefundene Wert fällt so ganz ausser der Reihe heraus, wie sich besonders später bei der Berechnung der Löslichkeiten zeigen wird, dafs vermutlich ein grösserer Versuchsfehler von etwa 0.003 Volt vorliegt.

Durch Vergleichung der Potentiale der Reihe I und II kommen wir zu folgendem Resultate: Umkehrbare Elektroden zweiter Art, deren Depolarisatoren nicht einheitliche Körper sind, sondern Mischungen zweier verschieden löslicher Salze des Elektrodenmetalles, können je nach den physikalischen Beziehungen zwischen den Komponenten des Depolarisators zwei Haupttypen bilden:

Kurve IV.



Mol.-Prozent AgJ im Niederschlage.

a) Die Komponenten sind nicht mischbar.

In diesem Falle zeigt die Elektrode so lange das dem leichter löslichen Depolarisator entsprechende Potential, als dieser sich im Bodenkörper vorfindet.

Ist das nicht mehr der Fall, so wird die Lösung bei fortschreitender Veränderung des Elektrolyten für den leichter löslichen Körper ungesättigt; je mehr der Sättigungsgrad zurückgeht, desto mehr nähert sich das Potential demjenigen, welches auftritt, wenn der schwerer lösliche Depolarisator allein Bodenkörper ist.

Die untersuchten Fälle Chlorsilber-Bromsilber und Bromsilber-Jodsilber können nicht hierher gehören, da das Potential nicht

unverändert bleibt, solange noch leichter lösliches Salz im Bodenkörper vorhanden ist.

Der leichter lösliche Depolarisator soll im folgenden mit *A*, der schwerer lösliche mit *B* bezeichnet werden.

In dem Augenblicke, wo das Potential den Wert von *A* zu verlassen beginnt, würden sich die Konzentrationen der zu *A* und *B* gehörigen Anionen im Elektrolyten im Löslichkeitsverhältnis von *A* und *B* befinden, während am Ende der Potentialänderung die Konzentrationen gleich sein müfsten.

Da nämlich die ungespaltenen Anteile, deren Verhältnis durch die Gleichgewichtsbeziehungen festgelegt ist, sich verhalten, wie die Löslichkeitsprodukte (da die Dissoziationskonstante etwa gleich ist), diese aber bei der herrschenden gleichen Kationenkonzentration wie die Konzentrationen der Anionen, so verhalten sich nach dem bekannten, von ARRHENIUS[1] aufgestellten Satze: „Zwei binäre Elektrolyte gleicher Dissoziationskonstante mit einem gemeinsamen Ion sind in gemeinsamer Lösung gleich stark ionisiert“, die Löslichkeitsprodukte wie die Konzentrationen der betreffenden Alkalihaloïde; da nun die Löslichkeitsprodukte bei den hier in Betracht kommenden Verdünnungen im Verhältnis der Gesamtkonzentrationen der Depolarisatoren stehen, so verhalten sich die Konzentrationen der Alkalihaloïde wie die der gelösten Depolarisatoren.

b) Die Komponenten sind mischbar.

Wenn die Mischbarkeit so gross ist, dass sie sich analytisch nachweisen läfst, in welchem Falle die Komponenten also erst praktisch mischbar sind, werden für die Mischungen „Mischpotentiale“ erhalten, d. h. Potentiale, welche im allgemeinen von denen der reinen Depolarisatoren verschieden sein und sich mit der Zusammensetzung des Bodenkörpers, resp. der Bodenkörper ändern werden.

Bei unvollständiger Mischbarkeit setzt sich die Kurve aus zwei Kurvenstücken und einer sie verbindenden Geraden zusammen. Die Kurvenstücke entsprechen einheitlichen Bodenkörpern, für *B* ungesättigtem *A*, resp. für *A* ungesättigtem *B*; die gerade Linie tritt auf, wenn die beiden Endmischungen im Bodenkörper koëxistieren.

Je vollkommener die Mischbarkeit ist, desto kürzer wird der gerade verlaufende Teil, bis endlich bei vollkommenen Mischungs-

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 284. Vgl. auch NERNST, Theor. Chem. 1898, S. 472 u. 473.

reihen die Potentialkurve eine einheitliche, ohne Absätze verlaufende Kurve darstellt.

Die Gestalt der Potentialkurve wird bedingt durch die Konzentrationen der Kationen, also durch die Löslichkeiten des Bodenkörpers.

Während sie, wie schon S. 40 angedeutet, bei vollständigen Mischungsreihen einen einheitlichen Kurvenzug bildet, da der Bodenkörper mit der Zusammensetzung seine Natur kontinuierlich ändert, ist dies bei unvollständigen Mischungsreihen nicht der Fall.

Es geben also, um das Gesagte kurz zusammenzufassen, umkehrbare Elektroden zweiter Art mit nicht einheitlichen Depolarisatoren keine „Mischpotentiale“, wenn die beiden Einzeldepolarisatoren nicht mischbar sind, während im Falle der Mischbarkeit der Komponenten „Mischpotentiale“ auftreten.

In der Einleitung war darauf hingewiesen worden, dafs die in Vorstehendem betrachteten Elektroden kombiniert Konzentrationsketten ergeben, die sich gewissermafsen wie die Amalgamketten betrachten lassen. Der Elektrolyt ist z. B. für Chlorkalium in der Mehrzahl der Versuche fast genau normal. Dagegen hat das Chlorsilber im Bodenkörper einen von Versuch zu Versuch wechselnden Wirkungswert, etwa analog dem Zink in Amalgamen verschiedener Konzentration.

Allerdings haben wir es in unserem Falle mit nicht so einfachen Verhältnissen zu thun; es tritt vielmehr eine weitere Komplikation auf, indem auch der verdünnend wirkende Körper sich an der Lieferung der Ionen in gewissem Grade beteiligt; dies würde dem Falle entsprechen, dafs das Quecksilber des Zinkamalgams ebenfalls als ionenbildend in Wirkung träte.

Löslichkeitsverhältnisse der Halogensilbergemische.

Nach der Nernst'schen Formel ist die elektromotorische Kraft einer Kette, die aus zwei verschiedenen Metallen in Lösungen ihrer Salze besteht:

$$E = \pi_1 - \pi_2 = \frac{0.0002 \cdot T}{n} \log \frac{P}{p} - \frac{0.0002\, T}{n'} \log \frac{P'}{p'},$$

wobei π_1 und π_2 die Potentiale der beiden Elektroden bedeuten, P und P' die Lösungstensionen der Metalle, p und p' die osmotischen Drucke und n und n' die Wertigkeiten ihrer Ionen.

Nach derselben Formel berechnet sich die elektromotorische Kraft irgend einer der von mir gemessenen Ketten, wenn P_{Hg} die Lösungstension des Quecksilbers, P_{Ag} die des Silbers, p_{Hg} und p_{Ag} die osmotischen Drucke der entsprechenden Ionen angeben:

$$E = \frac{0.0002 \,.\, T}{1} \log \frac{P_{Hg}}{p_{Hg}} - \frac{0.0002 \,.\, T}{1} \log \frac{P_{Ag}}{p_{Ag}} .$$

Für das erste Glied der rechten Seite der Gleichung, das Potential der Normalelektrode Hg | HgCl in n-KCl, wird, wie erwähnt, der Wert — 0.560 Volt als richtig angenommen. Für die Berechnung der Löslichkeit jeder einzelnen Halogensilbermischung, d. h. die Konzentration der von ihr gebildeten Silberionen, wäre dann nur noch die Kenntnis von P_{Ag} notwendig. Da nun aber die Lösungstensionen nicht mit genügender Sicherheit bekannt sind, mufs P_{Ag} umgangen werden.

Durch Subtraktion zweier der gemessenen elektromotorischen Kräfte erhalten wir den Ausdruck:

$$E - E' = -0.560 - 0.0002 . T . \log \frac{P_{Ag}}{p_{Ag}} - (-0.560) + 0.0002 \,.\, T . \log \frac{P_{Ag}}{p'_{Ag}} ,$$

worin p'_{Ag} den osmotischen Druck der Silberionen in der Kette mit der elektromotorischen Kraft E' bedeutet.

Es ist also

$$- \pi + \pi' = 0.0002 \,.\, T (\log p_{Ag} - \log p'_{Ag}) ,$$

wenn π das Potential Ag | AgCl in n-KCl bedeutet, und π' das Potential des Silbers in der betreffenden gemischten Lösung;

$$\pi - \pi' = 0.0002 \,.\, T . \log \frac{p'_{Ag}}{p_{Ag}} .$$

Es verhalten sich nun die osmotischen Drucke der Silberionen wie ihre Konzentrationen, und es sollen die p_{Ag} und p'_{Ag} entsprechenden Ionenkonzentrationen c_o und c_y genannt werden.

Danach ist

$$\pi - \pi' = 0.0002 \,.\, T \,.\, \log \frac{c_y}{c_o},$$

d. h. wir haben es jetzt mit einer Silberionen-Konzentrationskette zu thun.

Das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers ist $= c_{Ag} \,.\, c_{Cl}$. Da eine gesättigte Lösung von Chlorsilber in reinem Wasser wegen der grofsen Verdünnung praktisch völlig dissoziiert ist, so ist die Konzentration jeder der beiden Ionenarten gleich der des Chlorsilbers, die wir s nennen wollen: also $c_{Ag} = c_{Cl} = s$. Das Löslichkeitsprodukt $c_{Ag} \,.\, c_{Cl}$ ist also:

$$= s^2, \text{ und } c_{Ag} = \frac{s^2}{c_{Cl}}.$$

In obige Gleichung eingesetzt, ergiebt das:

$$\pi - \pi' = 0.0002 \,.\, T \,.\, \log \frac{c_y}{\frac{s^2}{c_{Cl}}},$$

$$\log c_y = \frac{\pi - \pi'}{0.0002 \,.\, T} + \log \frac{s^2}{c_{Cl}}.$$

Da die Temperatur immer 25° betrug, so kehrt der Wert $0.0002 \,.\, T = 0.0596$ bei jeder Rechnung wieder; er soll daher kurz mit m bezeichnet werden. Also

$$\log c_y = \frac{\pi - \pi'}{m} + \log \frac{s^2}{c_{Cl}}.$$

Da die Differenz $\pi - \pi'$ unmittelbar aus den gemessenen Potentialen gebildet werden kann, wobei π immer -0.510 Volt beträgt, da ferner c_{Cl}, die Konzentration der Chlorionen in einer normalen Chlorkaliumlösung, bei einem Dissoziationsgrade von 75 %[1] 0.75 ist, so fehlt, damit c_y berechenbar ist, nur noch der Wert für s, die Löslichkeit des Chlorsilbers.

Aus meinen Messungen allein läfst sich diese ohne Zuhilfenahme von P_{Ag} nicht berechnen.

Silberionenkonzentrationsketten, mit deren Hilfe s aus meinen Versuchen direkt abzuleiten ist, hat nun Goodwin[2] gemessen.

---

[1] Nernst, „Theor. Chemie“ 1898, S. 351.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 577.

Für die elektromotorische Kraft der Kette

$$Ag \mid AgNO_3 0.1\,n \mid AgCl \text{ in } 0.1n\text{-}KCl \mid Ag$$

erhielt er bei ebenfalls 25° den Wert 0.450 Volt. Der für die Rechnung nötige Wert hätte leicht durch Messung der Kette $Ag \mid 0.1n\text{-}AgNO_3 \mid AgCl$ in n-KCl | Ag gefunden werden können. Da aber Goodwin's sonstige Messungen mit den meinigen sehr gut übereinstimmen, trug ich kein Bedenken, diesen seinen Wert zu benützen.

Ist π_1 das Potential $Ag \mid AgNO_3 0.1\,n$ und π_2 das Potential $Ag \mid AgCl$ in 0.1n-KCl, so ist $\pi_1 - \pi_2 = -0.450$, da ja Silber in einer für Silberionen konzentrierteren Lösung eine stärkere positive Ladung, also ein höheres negatives Potential annimmt, als in einer weniger konzentrierten.

$$-0.450 = m\left(\log\frac{P_{Ag}}{p_1} - \log\frac{P_{Ag}}{p_2}\right) = m\log\frac{c_2}{c_1},$$

wobei c_2 die Konzentration der Silberionen in der 0.1n-Chlorkaliumlösung bedeutet und c_1 diejenige in der 0.1n-Silbernitratlösung.

Letztere ist zu [1]

$$\frac{100 \cdot 88.6}{108.0} = 82\,\%$$

gespalten.

Wir erhalten demnach:

$$-0.450 = m \cdot \log\frac{c_2}{0.082}.$$

$$\log c_2 = \log 0.082 - \frac{0.450}{m} = 0.91381 - 2 - 7.55020 = -8.63639$$
$$= 0.36361 - 9.$$

Ferner ist c_o, wie wir gesehen haben, $= \frac{s^2}{0.75}$. Da eine 0.1-normale Chlorkaliumlösung zu 86 % gespalten ist, [2] so ist $c_2 = \frac{s^2}{0.086}$, demnach

$$\log\frac{c_2}{c_o} = \log\frac{0.75}{0.086},$$

$$\log c_o = 0.36361 - 9 - 0.94056 = -9.57695.$$

---

[1] Ostwald, „Lehrbuch der Allgem. Chemie" II, 1, S. 771, 772.

[2] Nernst, „Theor. Chemie" 1898, S. 351.

Da $s^2 = c_{Ag} \cdot c_{Cl}$ ist, so ist

$$\log s = \tfrac{1}{2}(\log c_{Ag} + \log c_{Cl}) = \tfrac{1}{2}(\log c_o + \log 0.75)$$
$$= \tfrac{1}{2}(-9.57695 + 0.87506 - 1) = -4.85095 = 0.14905 - 5$$
$$s = 1.409 \cdot 10^{-5}.$$

Damit ist alles zur Berechnung von c_y Nötige bekannt (s. S. 57).

Es ist also

$$\log c_y = \frac{\pi - \pi'}{m} + \log c_o = \frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695.$$

Die Löslichkeit jedes der gemischten Halogensilberniederschläge setzt sich nun zusammen aus den Löslichkeiten seiner beiden Komponenten aus dem Gemische:

$$S = L + L'.$$

Im Falle so schwerlöslicher Salze, wie die vorliegenden es sind, ist das Löslichkeitsprodukt einfach gleich dem Quadrate der Löslichkeit in reinem Wasser.

Im allgemeinen ist das Löslichkeitsprodukt für jedes Salz eine unveränderliche Konstante — natürlich aber nur, solange das Salz im Bodenkörper als Phase von konstanter Wirksamkeit, also rein, vorliegt. Ändert sich sein Wirkungswert, d. h. existiert es nicht als reiner Körper, sondern als feste Lösung oder isomorphe Mischung, so ist natürlich mit der Löslichkeit auch das Löslichkeitsprodukt ein anderes, als das des reinen Körpers. Mit solchen Fällen haben wir es auch hier zu thun. Das Löslichkeitsprodukt jedes der beiden Halogensalze ändert sich mit der Natur des Niederschlages.

Bezeichnen wir die für jede der untersuchten Mischungen bestimmte, gemeinsame Silberionenkonzentration mit a, die Konzentration der Chlorionen im Elektrolyten mit c, die der Bromionen mit b und die der Jodionen mit i, so sind die Löslichkeitsprodukte der drei Silberhaloïde ganz allgemein in irgend einem der behandelten Fälle: $a.c$; $a.b$; $a.i$.

a ist für je zwei der Haloïde in demselben Versuche identisch und ändert sich nur von Versuch zu Versuch; c und b, resp. b und i sind in jedem Versuche verschieden und ändern sich ebenfalls meist von Fall zu Fall.

Die Löslichkeiten in reinem Wasser sind dann den Löslichkeitsprodukten entsprechend: $\sqrt{ac}$; $\sqrt{ab}$; $\sqrt{a.i}$.

Es ist also die Löslichkeit der Chlorsilber-Bromsilbergemische ganz allgemein

$$S = L + L' = \sqrt{a\,c} + \sqrt{a\,b} = \sqrt{a}\,(\sqrt{c} + \sqrt{b}),$$

die der Bromsilber-Jodsilbergemische

$$S = L + L' = \sqrt{a\,b} + \sqrt{a\,i} = \sqrt{a}\,(\sqrt{b} + \sqrt{i}).$$

Reihe I.

Wie entwickelt, läfst sich die Konzentration der Silberionen aus den gefundenen Potentialen berechnen nach der Gleichung

$$\log c_y = \frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695,$$

oder, da für c_y der Buchstabe a gesetzt wurde,

$$\log a = \frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695; \qquad a = N\left(\frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695\right).$$

Die Löslichkeitsgleichung geht also über in

$$S = \sqrt{N\left(\frac{\pi - \pi'}{m} - 9.57695\right)} \cdot (\sqrt{c} + \sqrt{b}).$$

Indem nach einander für π' die verschiedenen beobachteten Potentiale eingesetzt werden, während π als Potential des Chlorsilbers unverändert gleich -0.510 bleibt, und für c und b die entsprechenden Anionenkonzentrationen, resultieren die Löslichkeiten der zugehörigen Chlor-Bromsilbergemische in reinem Wasser.

Diese Werte sind in der Tabelle X zusammengestellt.

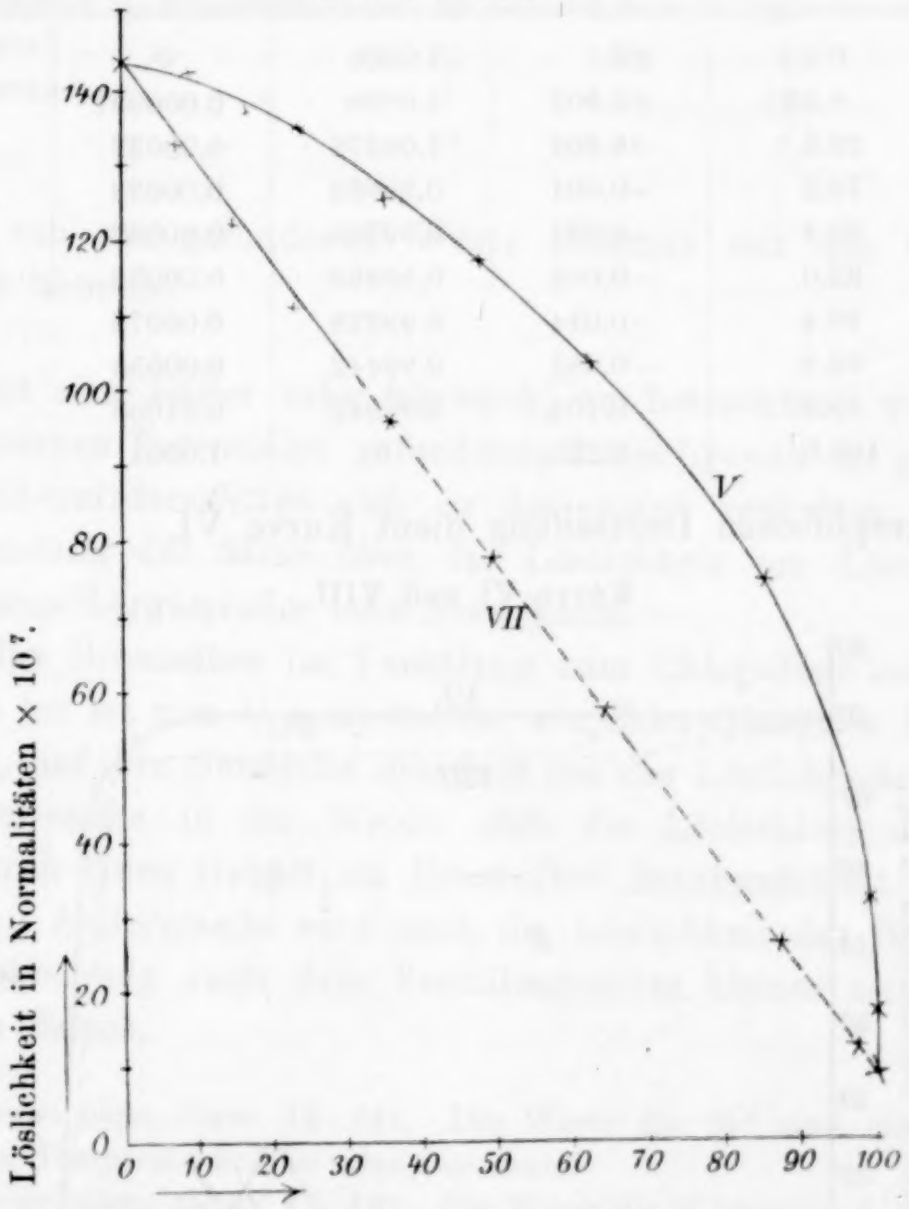
Tabelle X.

Nr.	Mol.-Proz. AgBr	$\pi - \pi'$	$c : 0.75$	$b : 0.75$	$S : 10^{-7}$
1	0	± 0	1.0000	0	140.9
2	7.33	-0.001	1.0007	0.000267	140.6
3	14.5	-0.003	1.0014	0.00055	136.2
4	21.6	-0.004	1.0022	0.00084	134.4
5	35.3	-0.008	0.99353	0.00147	125.0
6	47.9	-0.013	0.99479	0.00221	114.5
7	63.5	-0.020	0.99635	0.00365	100.5
8	86.9	-0.040	0.98869	0.01131	71.6
9	98.5	-0.090	0.90985	0.09015	31.1
10	99.7	-0.127	0.60997	0.3898	17.0
11	100.0	-0.148	0	1.0000	8.08

Die zweite Spalte giebt wieder die Zusammensetzung des Niederschlages an, die dritte die Differenz des Potentials der Versuchselektrode gegen die Chlorsilberelektrode in Volt; in Spalte 4 resp. 5 sind die Konzentrationen der Brom- resp. Chloranionen, durch den Dissoziationsgrad dividiert, eingetragen, in der letzten Spalte die Löslichkeiten der untersuchten Mischungen in Normalitäten als Vielfache von 10^{-7}.

Kurve V giebt dasselbe in graphischer Darstellung wieder.

Kurve V und VII.



Reihe II.

Die Löslichkeit der Bromsilber-Jodsilbergemische ist

$$S = L + L' = \sqrt{a\,b} + \sqrt{a\,i} = \sqrt{a}\,(\sqrt{b} + \sqrt{i}).$$

Bezeichnet man hier mit π das Potential des reinen Brom-

silbers, mit π' die Mischpotentiale, so ist, in derselben Weise wie bei Reihe I abgeleitet, die Löslichkeit der Niederschläge von Reihe II

$$S = \sqrt{N\left(\frac{\pi - \pi'}{m} - 12.05912\right)} \cdot (\sqrt{b} + \sqrt{i}).$$

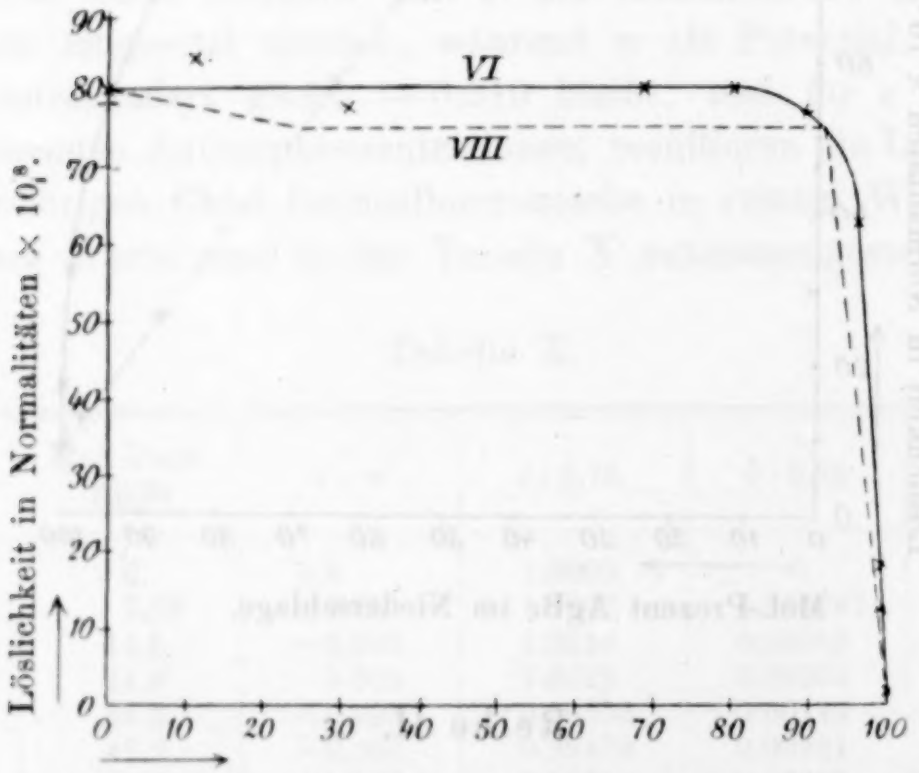
Bei $\pi = -0.362$ Volt werden so die folgenden in Tabelle XI wiedergegebenen Löslichkeiten gefunden.

Tabelle XI.

Nr.	Mol.-Proz. AgJ	$\pi - \pi'$	$b : 0.75$	$i : 0.75$	$S : 10^{-8}$
1	0	±0	1.0000	0	80.8
2	9.58	+0.002	1.0009	0.000097	84.9[1]
3	29.5	−0.002	1.00278	0.00022	79.0
4	70.2	−0.001	0.99662	0.00038	80.7
5	81.4	−0.001	0.99768	0.00032	80.6
6	92.0	−0.003	0.99868	0.00032	77.6
7	98.4	−0.014	0.99928	0.00072	63.3
8	99.9	−0.082	0.99442	0.00558	17.8
9	99.4	−0.102	0.98942	0.01058	12.5
10	100.0	−0.225	0	1.0001	1.05

Zur graphischen Darstellung dient Kurve VI.

Kurve VI und VIII.



[1] Dieser Löslichkeitspunkt liegt unwahrscheinlich hoch, ebenso der folgende abnorm tief. Ich nehme an, dafs die zugehörigen Potentiale Versuchsfehler von 0.002 resp. 0.001 Volt enthalten.

Interessant ist eine Zusammenstellung der Werte für die Löslichkeiten von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber (in Normalitäten), wie sie von verschiedenen Autoren bisher angegeben worden sind.

	Temp.	AgCl $\times 10^5$	AgBr $\times 10^7$	AgJ $\times 10^8$
Kohlrausch und Rose[1] . .	18°	1.17	20	60
	25	1.60	(23)	—
Holleman[2]	13.8	0.97	18.5	130
	25	1.64	35.7	308
Kohlrausch u. Holborn[3] .	18	1.1	20	40
Goodwin[4]	25	1.25	6.6	0.97
Specketer[5]	?	4.61	19.6	1.7
Thiel	25	1.41	8.1	1.05

Die von mir gefundenen Werte stimmen mit den Goodwin'schen gut überein.

Es ist nun weiter sehr lehrreich, zu betrachten, wie die aus den gemessenen Potentialen gefundenen Löslichkeiten der gemischten Halogensilberniederschläge sich zu denjenigen verhalten, die man bei Anwendung der Sätze über die Löslichkeit von Lösungen auf die Halogensilbergemische berechnen kann.

Da das Bromsilber im Verhältnis zum Chlorsilber sehr schwer löslich ist (es ist nur $^1/_{175}$ so löslich, wie Chlorsilber), so kann man versuchen, auf ihre Gemische den Satz von der Löslichkeitsverminderung anzuwenden in der Weise, dafs die Löslichkeit des Chlorsilbers durch einen Gehalt an Bromsilber herabgedrückt angenommen wird. Andererseits wird auch die Löslichkeit des Bromsilbers aus der Mischung nach dem Verteilungssatze kleiner sein, als die des reinen Salzes.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 241. Die Werte für 25° sind mit Hilfe des angegebenen Temperaturkoëffizienten berechnet.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 137. Die Werte für 25° sind nach der Formel: $l\,C_2 - l\,C_1 = \frac{q}{2\,i}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ berechnet.

[3] „Leitvermögen der Elektrolyte", 1898, S. 202.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 645.

[5] l. c. S. 33. Die anderen dort angeführten Zahlen sind wohl der bei Goodwin gegebenen Zusammenstellung entnommen.

Einige Werte davon sind, weil für verschiedene Temperaturen bestimmt, nicht vergleichbar, einige mir unbekannter Herkunft.

Zunächst gelten die genannten Sätze zwar nur für Nichtelektrolyte; wir werden aber sehen, dafs wir sie in unserem Falle auch auf die ionisierten Silberhaloïde anwenden können; Voraussetzung ist natürlich bei allen diesen Rechnungen, dafs dem Halogensilber im Gemisch das der einfachen Formel entsprechende Molekulargewicht zukommt.

Berechenbar ist nach den oben genannten Sätzen zunächst nur die Konzentration der ungespaltenen Anteile z. B. von Chlorsilber und Bromsilber in der Lösung des Gemisches in reinem Wasser, bezogen auf die (dem absoluten Werte nach nicht als bekannt erforderliche) Konzentration des ungespaltenen Anteiles in den Lösungen der reinen Silberhaloïde.

Stelle $a \,.\, b = c\,k$ die Dissoziationsgleichung des Chlorsilbers, $a' \,.\, b' = c'\,k'$ die des Bromsilbers dar.

k und k' können ohne wesentlichen Fehler gleich gesetzt werden; ebenso ist a, womit die Konzentration der Silberionen bezeichnet werden soll, in der gemeinsamen Lösung gleich a'; verschieden sind aber b und b', die Konzentrationen der Anionen, und c und c', die Konzentrationen der ungespaltenen Anteile.

Da in den vorliegenden Verdünnungen die Salze als praktisch völlig dissoziiert anzusehen sind, ist die Löslichkeit jedes Salzes einfach gleich der Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt, für Chlorsilber $= \sqrt{a\,b}$, für Bromsilber $= \sqrt{a'\,b'}$.

Solange als die Silberionen wesentlich vom Chlorsilber geliefert werden, solange also die Partiallöslichkeit des Bromsilbers neben der des Chlorsilbers nicht zur Geltung kommt, wird sich die Lösung des Gemisches verhalten wie eine ungesättigte Chlorsilberlösung, d. h. es wird $a = b$ sein; da nun $L = \sqrt{a\,b}$ ist, so wird L während dieses Zustandes einfach $= \sqrt{b^2} = b$ zu setzen sein. Weiter ist $\frac{a\,b}{a\,b'} = \frac{c\,k}{c'\,k}$ und $\frac{b}{b'} = \frac{c}{c'}$; bei einem zweiten Versuche wird $\frac{b_1}{b_1'} = \frac{c_1}{c_1'}$ sein; wenn sich nun b_1' und c' dabei relativ so wenig geändert haben, dafs ohne weiteres $b_1' = b'$ und $c_1' = c'$ zu setzen ist, so wird gelten: $\frac{b}{b_1} = \frac{c}{c_1}$, somit auch $\frac{L}{L_1} = \frac{c}{c_1}$, d. h. die Löslichkeiten des Chlorsilber in dem Gemisch, oder was praktisch dasselbe ist, die Löslichkeiten der Gemische, ändern sich proportional den ungespaltenen Anteilen Chlorsilber.

Sie lassen sich also thatsächlich (annähernd) berechnen unter

der Annahme, dafs die Gemische sich wie Nichtelektrolyte verhalten. Damit ist die Anwendung der oben erwähnten Sätze berechtigt.

Aus der nachfolgenden Tabelle XII, die auf Grund der für Nichtelektrolyte geltenden Gesetzmäfsigkeiten berechnet ist, läfst sich ersehen, wie weit für die Löslichkeit der Gemische nur die Partiallöslichkeit des Chlorsilbers in Betracht kommt.

Wir haben wieder, wie oben,

$$S = L + L'.$$

L ist nun nach dem Satze von der Löslichkeitsbeeinflussung zu berechnen.

In der erweiterten Form, die ihm KÜSTER [1] gegeben hat, lautet dieser Satz:

$$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{g_L}{M_L} \cdot \frac{M_s}{g_s} \cdot \frac{V}{V_0} = \text{konst.};$$

für die Konstante hat KÜSTER den Mittelwert 1.15 gefunden.

Für L_0 ist in unserem Falle die Löslichkeit des leichter löslichen Körpers in reinem Zustande zu setzen, für M_L sein Molekulargewicht; L bedeutet dann seine Löslichkeit aus der Mischung, g_L seine Menge in Grammen in der Mischung; M_s und g_s sind Molekulargewicht und in der Mischung vorhandene Gramme der schwerer löslichen Komponente. V ist das Volum des Niederschlages, V_0 das der äquivalenten Menge leichter löslichen Körpers.

Nach L aufgelöst, lautet die Gleichung:

$$L = \frac{L_0 \cdot g_L \cdot M_s \cdot V}{g_L \cdot M_s \cdot V + 1.15 \cdot M_L \cdot g_s \cdot V_0}.$$

Nach dem Verteilungssatze ist ferner

$$L' = \frac{L_0' \cdot V'}{V_0'},$$

wo L' die Löslichkeit der schwerer löslichen Komponente aus dem Niederschlage bedeutet, L_0' ihre Löslichkeit im reinen Zustande, V' ihr Volum im Niederschlage und V_0' das Volum des Niederschlages, wenn es nur aus dem schwerer löslichen Körper bestände.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 324.

Es ist also die Löslichkeit der gemischten Niederschläge schliefslich:

$$S = \frac{L_0 \cdot g_L \cdot M_s \cdot V}{g_L \cdot M_s \cdot V + 1.15 \cdot M_L \cdot g_s \cdot V_0} + \frac{L_0' \cdot V'}{V_0'}.$$

Unter der Annahme, dafs den Silbersalzen die einfachen Molekulargewichte zukommen, haben wir:

(Reihe I.)

$L_0 = 1.41 \cdot 10^{-5}$-n
$L'_0 = 8.1 \cdot 10^{-7}$-n
$M_L = 143.387$ g
$M_s = 187.894$ g

Das Molekularvolum [1] von AgCl und AgBr beträgt 25.9 und 31,8 cm³.

Die Werte für die von Versuch zu Versuch veränderlichen Gröfsen V, V', V_0, V_0', g_L, g_s, sowie L, L' und S sind aus der Tabelle XII zu ersehen.

Tabelle XII (Reihe I).

Nr.	V mm³	V' mm³	V_0 mm³	V'_0 mm³	g_L	g_s	L × 10⁷	L' × 10⁷	S × 10⁷
1	259	0	259	318	1.4339	0	141	0	141
2	263	23.3	259	318	1.3288	0.1377	129.5	0.6	130
3	268	46.1	259	318	1.2260	0.2724	118.7	1.2	120
4	272	68.7	259	318	1.1242	0.4059	108.5	1.8	110
5	280	112	259	318	0.9277	0.6633	89.3	2.8	92.1
6	287	152	259	318	0.7471	0.9000	72.2	3.9	76.1
7	296	202	259	318	0.5246	1.1931	51.4	5.2	56.6
8	310	276	259	318	0.1878	1.6328	19.2	7.0	26.2
9	317	313	259	318	0.0215	1.8508	2.3	7.9	10.2
10	311	310	253	311	0.0043	1.8301	1.2	8.0	9.2
11	300	300	244	300	0	1.7719	0	8.1	8.1

Die letzte Spalte der Tabelle XII läfst schon auf den ersten Blick erkennen, dafs sich die Löslichkeiten hier in viel regelmäfsigerer Weise ändern, als dies bei den gefundenen Werten der Fall ist.

[1] Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie I, 847.

Die der Tabelle XII entsprechende Kurve VII (S. 61) ist nur so weit ausgezogen, wie sich etwa die Löslichkeiten nach der oben durchgeführten Annäherungsrechnung bestimmen lassen. Die Gestalt der Kurve (ihre für unsere Elektrolyte nicht berechenbare Fortsetzung ist punktiert) ist die einer geraden Linie.

In ihr stellen sich also die Löslichkeiten der Mischungen dar, wie sie sich nach der Gesellschaftsrechnung aus denen der Komponenten berechnen lassen; es ist volle Proportionalität vorhanden zwischen der Zusammensetzung der Niederschläge und ihren Eigenschaften.

Für die Reihe II lassen sich die entsprechenden Werte nicht in derselben Weise berechnen.

Es wäre dazu eine genaue Kenntnis der Grenzen der gegenseitigen Mischbarkeit von Bromsilber und Jodsilber erforderlich, wie sie in Wirklichkeit nicht vorliegt.

Aus dem, was wir sonst über die Natur dieser Mischungen erfahren haben, läfst sich jedoch voraussehen, welche Gestalt ungefähr die betreffende Kurve haben würde. Die punktierte Kurve VIII (S. 56) wird vermutlich der wirklichen Form einigermafsen nahe kommen.

Aus dem Verlaufe der Löslichkeitskurven lassen sich nun interessante Schlüsse ziehen auf die Natur der gemischten Halogensilberniederschläge.

Wie wir schon auf S. 29 und 36 gesehen haben, war das Verhältnis $\frac{AgBr}{AgCl} : \frac{KBr}{KCl}$ und ebenso $\frac{AgJ}{AgBr} : \frac{KJ}{KBr}$ nicht konstant, sondern änderte sich im ersten Falle weniger, im letzteren aber sehr stark mit der Zusammensetzung der Niederschläge.

Berücksichtigen wir nun bei genauerer Betrachtung dieser Verhältnisse nur diejenigen Mengen Kaliumhaloïd, die einfache Anionen liefern, also nicht die komplex gelösten, so ergeben sich die in den Tabellen XIII und XIV angegebenen Zahlen.

Tabelle XIII (Reihe I).

Nr.	$\frac{AgBr}{AgCl} : \frac{KBr}{KCl}$	q	Nr.	$\frac{AgBr}{AgCl} : \frac{KBr}{KCl}$	q
2	296	1.000	7	475	1.602
3	309	1.042	8	580	1.956
4	329	1.109	9	663	2.236
5	369	1.244	10	508	1.712
6	414	1.396			

Tabelle XIV (Reihe II).

Nr.	$\frac{AgJ}{AgBr} : \frac{KJ}{KBr}$	q	Nr.	$\frac{AgJ}{AgBr} : \frac{KJ}{KBr}$	q
2	1159	1.000	6	38290	33.04
3	2019	1.742	7	91050	78.57
4	6553	5.655	8	178000	153.6
5	14500	12.51	9	92910	80.17

Die mit q bezeichneten Spalten enthalten die Werte, die sich ergeben, wenn man die Verteilungsverhältnisse durch dasjenige von Nr. 2 dividiert. Sie sind also ein Mafs für die Abweichung vom anfangs herrschenden Verteilungsverhältnis des Bromsilbers, resp. Jodsilbers zwischen Niederschlag und Elektrolyt.

Das Verhältnis $\frac{KBr}{KCl}$ stellt ja, wie bereits bemerkt, zugleich das Verhältnis der undissoziierten Silberhaloïde in Lösung dar, ebenso gilt dies für $\frac{KJ}{KBr}$.

Wir sehen also, dafs sich das Verteilungsverhältnis der schwerer löslichen Komponente in dem Sinne verändert, dafs im Niederschlage sich mehr davon vorfindet, als unter der Annahme der Konstanz des Verteilungsverhältnisses zu erwarten wäre.

Dasselbe Resultat ergiebt sich aus den Löslichkeitsverhältnissen.

Die gemischten Niederschläge zeigen durchweg eine zu grofse Löslichkeit gegenüber der für den betreffenden Gehalt an der schwerer löslichen Komponente berechneten, d. h. es enthält der Niederschlag mehr vom schwerer löslichen Körper, als seine Löslichkeit erwarten läfst.

Es bekundet also die schwerer lösliche Komponente eine Neigung, vorwiegend auszufallen.

Nehmen wir an, dafs wir es in unseren Fällen mit krystallisierten Körpern zu thun haben, so wäre die Frage aufzuwerfen, was die beobachteten Thatsachen für das Verhältnis solcher Körper zu einander bedeuten würden. Im allgemeinen wird eine Störung der physikalischen Eigenschaften eines festen Körpers über das Mafs des Berechenbaren hinaus um so leichter eintreten,

je mehr sich der andere, ihm in gelöster Form beigemischte Körper physikalisch und chemisch von ihm unterscheidet, je weniger also die Bedingungen vorhanden sind, welche die Erscheinung der Isomorphie begünstigen. Chlor und Brom sind physikalisch viel ähnlicher, als Brom und Jod. Es ist demnach nicht gerade wunderbar, wenn die parallelosteren Silberhaloïde sich ähnlich verhalten, wenn also Chlorsilber und Bromsilber sich physikalisch näher stehen, als Bromsilber und Jodsilber.

Darauf weist denn auch in der That die vollkommene Mischbarkeit des ersteren und die unvollständige des letzteren Paares hin.

Im Falle vollkommener Mischbarkeit, wie sie bei Chlorsilber und Bromsilber vorliegt, wäre absolute Isomorphie nicht ausgeschlossen. Dafs diese aber nicht vorliegt, zeigen die Eigenschaften der Gemische; immerhin scheint ein ziemlich hoher Grad von Isomorphie vorzuliegen, da die Eigenschaften verhältnismäfsig nur geringe relative Änderungen zeigen, wie aus der nicht übermäfsig stark gekrümmten Löslichkeitskurve hervorgeht.

Bei den Bromsilber-Jodsilbergemischen liegen die Verhältnisse weit verwickelter.

Wir haben es hier mit beschränkter Mischbarkeit zu thun; daher scheint es nicht wohl möglich, zu entscheiden, ob hier nur ein niederer Grad von Isomorphie, oder etwa Isodimorphie vorliegt.

Ich beabsichtigte ursprünglich auch noch Chlorsilber-Jodsilbermischungen zu untersuchen, doch liefs das Resultat der Reihe II schon von vornherein den Schlufs zu, dafs in diesem Falle, wo die Eigenschaften der Komponenten noch weit verschiedener sind, ihre Mischbarkeit demzufolge voraussichtlich eine ganz minimale sein wird, die Verhältnisse für eine Experimentaluntersuchung recht ungünstig liegen. Sie hätte wahrscheinlich ergeben, dafs hier der Typus a) der „umkehrbaren Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren“ zum Ausdruck kommt.

Dagegen werden meine Bemühungen weiterhin darauf gerichtet sein, Depolarisatoren mit vollständiger Mischbarkeit ausfindig zu machen, die praktisch einen Fall absoluter Isomorphie darstellen.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde während des Sommersemesters 1899 und in der ersten Hälfte des Wintersemesters 1899/1900 im Laboratorium der Königlichen Bergakademie zu Clausthal ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. W. Küster, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für das Interesse und die angelegentliche Förderung, die er ihr jederzeit zu teil werden liefs, auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen, ist mir ein aufrichtig empfundenes Bedürfnis.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, Februar 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1900.

Über Permanganmolybdate.

I. Abhandlung.

Von

Carl Friedheim und Minna Samelson.

Einleitung.

Unter Permanganmolybdaten sollen im folgenden Verbindungen verstanden werden, die aufser Alkalimetallen (Kalium oder Ammonium), Mangan und Molybdän neben Sauerstoff enthalten und mit Chlorwasserstoffsäure gekocht Chlor entwickeln, im Gegensatz zu einer Reihe von wohlbekannten Körpern, welche Alkalimanganomolybdate sind, also keinen „disponiblen“ Sauerstoff enthalten.

Veranlassung zu der hier mitgeteilten Untersuchung gab eine kurze verdienstvolle Arbeit von A. Rosenheim und H. Itzig, betitelt „Über Manganimolybdate“.[1] Dieselbe nimmt auf ältere Arbeiten Struve's[2] und Péchard's[3] Bezug. Ersterer versuchte, den wahren Alaunen entsprechende Molybdänverbindungen darzustellen, wobei er, unter Benutzung verschiedener Methoden,[4] Körper von der allgemeinen Formel

$$3R_2^{I}O.R_2^{III}O_3.12MoO_3 + xH_2O \quad [R^{I} = K \text{ oder } NH_4;\ R^{III} = Fe, Al, Cr]$$

erhielt, während die Manganverbindungen, im Gegensatz hierzu, die Formel

$$5R_2^{I}O.Mn_2O_3.16MoO_3 + 12H_2O$$

besafsen.

Péchard hat, unter Benutzung abweichender Darstellungsmethoden, auf welche weiter unten eingegangen werden wird, eine erneute Untersuchung über die letzteren angestellt und giebt ihnen die allgemeine Formel

$$3R_2^{I}O.MnO_2.12MoO_3 + xH_2O.$$

---

[1] *Z. anorg. Chem.* (1898) **16**, 76.

[2] *Petersb. Akad. Ber.* **12**, 142 und *Journ. pr. Chem.* (1854) **61**, 449.

[3] *Compt. rend.* **125**, 29—31.

[4] Dieselben werden später (s. S. 84 ff.) ausgeführt werden.

Als nun Rosenheim und Itzig unter Benutzung einer der Péchard'schen Methoden arbeitend Ammoniummanganmolybdat mit Kaliumpermanganat oxydierten, erhielten sie eine Ammoniumkaliumverbindung von der Formel

$$2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3+5H_2O$$

und durch Umsetzung dieser mit Kaliumchlorid eine Kaliumverbindung

$$3K_2O.MnO_2.8MoO_3+5H_2O.$$

Sie machen einmal auf den Wechsel der Zusammensetzung, sodann auf das nur einmalige Vorkommen des Mn_2O_3, welches bei der Umsetzung in MnO_2 übergeführt wird, aufmerksam, stellen für diese die Gleichung

$$2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3+4KCl=3K_2O.MnO_2.8MoO_3 \\ +4NH_4Cl+MnO.2MoO_3$$

auf und ziehen den folgenden Schlufs:

„Es wird also beim Übergang des Ammoniumsalzes in das Kaliumsalz Manganodimolybdat abgespalten, ein Vorgang, für den vorläufig eine befriedigende Erklärung kaum beizubringen ist. Er steht offenbar im Zusammenhang mit den Affinitätsverhältnissen der Bestandteile der Verbindungen, und es hat, sowohl nach diesem wie nach manchen ähnlichen Fällen zu schliefsen, fast den Anschein, als ob in den Salzen sehr schwacher komplexer Säuren beim Wechsel des Kations das Anion in seiner Zusammensetzung sich der veränderten Affinität gewissermafsen anpafst."

Es ist nun bei den sauren Molybdaten eine häufig beobachtete Erscheinung, dass sie bei Umsetzung mit Metallsalzen in andere Sättigungsstufen übergehen. Es sei nur daran erinnert, dafs beispielsweise nach den Untersuchungen von Ullik[1] die Tetramolybdate leicht Trimolybdate ergeben, dass das Ammoniumparamolybdat beim Umsetzen mit Kaliumchlorid umgekehrt in ein stärker saures Salz, nämlich in das Kaliumtrimolybdat übergeht und diesen Fällen schliefsen sich noch viele andere an, die in den, auf Veranlassung von Friedheim angestellten Untersuchungen von Westphal,[2] Mark-

---

[1] *Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch.* **55**, 1867 und **57**, 1869.

[2] Dissertation (Berlin 1894).

WALD[1] und MANASSEWITCH[2] niedergelegt sind.[3] Es bleibt also als der Erklärung bedürftig nur der angebliche Wechsel in der Oxydationsstufe des Mangans übrig, und dieser Umstand, sowie die behauptete Abhängigkeit der Zusammensetzung des Kations von derjenigen des Anions, ferner die von PÉCHARD sowie von ROSENHEIM und ITZIG vertretene Auffassung, dass diese Körper „komplexe" Verbindungen seien, war die Veranlassung zur Ausführung der im folgenden beschriebenen Versuche. Zunächst erschien es in Hinblick darauf, dafs nach ROSENHEIM und ITZIG eine kaliumfreie Ammoniumverbindung beim Arbeiten nach der Vorschrift PÉCHARD's nicht zu erhalten ist, notwendig, sowohl kaliumfreie Ammoniumverbindungen, als ammoniumfreie Kaliumverbindungen unter Benutzung neuer Methoden darzustellen.

Teil I.

Darstellung von Permanganmolybdaten unter Benutzung neuer Darstellungsmethoden.

Abschnitt I.

Darstellung der reinen Ammoniumverbindungen.

A. Aus Ammoniumparamolybdat, Manganochlorid und Wasserstoffsuperoxyd.

Ammoniumpermanganmolybdat, $3:1:9+7H_2O$.[4]

Gemischte Lösungen von Ammoniumparamolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}+4\,aq$, und Manganochlorid nehmen in der Kälte mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt eine tiefgelbe Farbe an; kocht man sodann auf, so erhält man unter lebhafter Sauerstoffentwickelung einen weifslich-

---

[1] Dissertation (Basel 1895).

[2] Dissertation (Bern 1899).

[3] Über die Resultate derselben wird demnächst im Zusammenhang von dem einen von uns berichtet werden.

[4] Die grofse Anzahl der hierhergehörenden Körper, welche — bei dualistischer Schreibweise ihrer Formeln — sich lediglich durch das relative Verhältnis der Anzahl von Molekülen unterscheiden, läfst es zweckmäfsig erscheinen, die letzteren in der Reihenfolge: Basis-Mangandioxyd-Molybdäntrioxyd durch Ziffern zu bezeichnen: Es bedeutet also z. B. Ammoniumpermanganmolybdat $3:1:9+7H_2O$ die Verbindung $3(NH_4)_2O.MnO_2.9H_2O+7H_2O$, die von ROSENHEIM und ITZIG beschriebene Verbindung $3K_2O.MnO_2.8MoO_3+5H_2O$ würde Kaliumpermanganmolybdat $3:1:8+5H_2O$ u. s. w. zu benennen sein. Die Vorteile dieser Bezeichnungsweise, welche sich ohne weiteres zur Unterscheidung zahl-

gelben Niederschlag und eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen rote Krystalle, die dem Äusseren nach mit den von den genannten Autoren beschriebenen identisch sind, abscheiden.[1]

Eine grofse Zahl qualitativer Versuche ergab jedoch, dafs man bei Anwendung dieses Verfahrens nur unter Innehaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen einen einheitlichen Körper in genügender Ausbeute erhält und dafs man zweckmäfsig wie folgt arbeitet:

100 ccm einer konz. Lösung von Manganochlorid (1 Liter = 875 g des wasserfreien Salzes)[2] werden unter fortwährendem Umrühren mit 1.8 Liter einer ebenfalls konz. Lösung von Ammoniumparamolybdat (1 Liter = 250 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4$ aq) versetzt, zu dieser Mischung 800 ccm 2.5 % igen Wasserstoffsuperoxyds (nach Wolffenstein im Vakuum destilliert) hinzugegeben — wobei das Gemenge sofort, wohl infolge der Bildung von Permolybdaten, stark gelb wird — und sodann längere Zeit über freier Flamme gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich nun unter starker Sauerstoffabgabe und Ausscheidung von normalem Manganomolybdat tief rot und wird siedend heifs filtriert, worauf sich aus der klaren, dunkelrot gefärbten Lösung beim Abkühlen ein glänzend roter Körper ausscheidet, welcher durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt, mehrmals schnell mit kaltem Wasser ausgewaschen und sodann auf Thon an der Luft getrocknet wird. Er stellt vollständig homogene, glänzende kleine rote Rhomboëder dar.[3]

---

reicher komplexer Verbindungen eignet, liegen auf der Hand. Hier nur ein Beispiel: die Körper

$3K_2O.P_2O_5.5MoO_3$	$5K_2O.2P_2O_5.10MoO_3$
$2K_2O.P_2O_5.5MoO_3$	$3K_2O.P_2O_5.18MoO_3$
$3K_2O.P_2O_5.22MoO_3$	$3K_2O.P_2O_5.24MoO_3$

lassen sich sämtlich, trotz des gemeinschaftlichen Namens Kaliumphosphormolybdat, an den verschiedenen Ziffern unterscheiden.

[1] Weder in neutralen noch in angesäuerten Lösungen von Molybdaten vollzieht sich die gleiche Reaktion.

[2] Dargestellt durch Fällen einer kaltgesättigten Lösung des gewöhnlichen käuflichen Salzes mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, Absaugen des schwach rosa gefärbten krystallinischen Salzes und Trocknen desselben auf Thon. Dasselbe ist wasserfrei.

[3] Die Mutterlauge ergiebt sowohl bei freiwilligem Verdunsten über Schwefelsäure, als auch beim Eindampfen auf dem Wasserbade nur sehr geringe Mengen des roten Körpers neben reichlichen Massen verschiedener gelbgefärbter, Mangan, Ammonium und Molybdän enthaltender Verbindungen, auf deren Untersuchung, da sie kein höheres Oxyd des Mangans enthalten, verzichtet wurde.

Aus Gründen, die später zu erörtern sind, wurden bei der Analyse des Körpers Methoden befolgt, die zum Teil von denjenigen, welche von STRUVE, PÉCHARD, sowie von ROSENHEIM und ITZIG benutzt wurden, abweichen. Es wurde nämlich das Mangan vom Molybdän durch Fällen mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ammoniak getrennt.[1] Hierzu war dreimalige Wiederholung der Fällung nötig, um einen vollständig molybdänfreien Niederschlag zu erhalten, der dann durch andauerndes Glühen im Platintiegel bei sehr lebhafter Rotglut in Manganomanganioxyd übergeführt und als solches zur Wägung gebracht wurde. Die vereinigten molybdänhaltigen Filtrate wurden auf dem Wasserbade zur Trocknis verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser und Ammoniak aufgenommen und durch Zusatz von Ammoniumpolysulfid und etwas Schwefel eine Lösung von Ammoniumsulfomolybdat hergestellt. Aus dieser wurde das Molybdän durch Schwefelsäure als Sulfid gefällt, der gelöste Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und der abfiltrierte Niederschlag[2] nach FRIEDHEIM[3] durch vorsichtiges Glühen an der Luft in Molybdäntrioxyd übergeführt und als solches zur Wägung gebracht.

Die Ausführung der Ammoniakbestimmungen erfordert grofse Vorsichtsmafsregeln: Zersetzt man die feste Substanz mit Natronlauge, kocht man aber nicht sehr lange und stark, so schliefst die ausfallende höhere Sauerstoffverbindung des Mangans beträchtliche Mengen unzersetzter Substanz ein, was zu grofsen Verlusten (18 bis 66 % des vorhandenen $(NH_4)_2O$) führen kann. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde, die Zersetzung in einem Kupferkolben, dessen Destillationsaufsatz mit einem durch auffliefsendes Wasser gekühlten Fraktionierkolben von $^3/_4$ Liter und durch diesen mit einer Peligotröhre verbunden ist, vorzunehmen, falls man das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid abscheiden will, oder aber — für die mafsanalytische Bestimmung — aus dem Kupferkolben in üblicher Weise in einen mit $^1/_2$-norm. Schwefelsäure beschickten Stehkolben aus Jenaerglas hinein zu destillieren und mit $^1/_{10}$-norm. Ammoniak zurück zu titrieren.

---

[1] Die Substanz wird mit möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyds in Lösung gebracht.

[2] Man benutzt zweckmäfsig nach dem Vorgange von MUTHMANN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1898] **2**, 2012) zur Filtration einen Goochtiegel.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1896**, 2063.

Die Analyse des Körpers führte zu folgenden Ergebnissen:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.7693	0.2682 Pt	9.29 $(NH_4)_2O$	
1.2840	0.4524 „	9.38 „	
0.6355	0.2298 „	9.70 „	
1.5044	Titriert	9.46 „	9.53 $(NH_4)_2O$
1.4088	„	9.59 „	
1.5328	„	9.76 „	
1.0026*	„	9.70 „	
0.6615	0.0332 Mn_3O_4	3.39 Mn	
0.8538	0.0417 „	3.51 „	
1.0024	0.0490 „	3.52 „	
0.5984	0.0295 „	3.51 „	3.48 Mn
1.3459	0.0653 „	3.50 „	
0.8693	0.0409 „	3.39 „	
0.1117	0.0542 „	3.51 „	
1.2108*	0.0591 „	3.51 „	
1.3216	Titriert	0.99 O disp.	0.98 disp. O
0.6283	„	0.97 „	
0.5984	0.4658 MoO_3	77.67 MoO_3	
0.8538	0.6594 „	77.23 „	
1.0024	0.7767 „	77.58 „	
1.3459	1.0424 „	77.45 „	77.68 MoO_3
1.1117	0.8669 „	77.98 „	
1.2108*	0.9392 „	78.06 „	

Die mit * bezeichneten Werte sind mit Material, welches von einer anderen Herstellung stammt, erhalten worden.

Aus der Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes[1] und derjenigen des Mangans ergiebt sich für

$$Mn : O\,disp. = \frac{3.48}{55} : \frac{0.98}{16} = 0.063 : 0.0612;$$

das Mangan ist also als MnO_2 in dem Körper anzunehmen, woraus sich das Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{rccccccc} & (NH_4)_2O & : & MnO_2 & : & MoO_3 & : & H_2O \\ = & 0.184 & : & 0.0632 & : & 0.539 & : & 0.405 \\ = & 3 & : & 1 & : & 9 & : & 7 \end{array}$$

und die Formel $3(NH_4)_2O.MnO_2.9MoO_3.7H_2O$ ergiebt.

[1] Der disponible Sauerstoff wurde nach dem Bunsen'schen jodometrischen Verfahren, unter Zusatz von etwas KBr bei der Destillation, bestimmt: Vergleiche Friedheim und Euler, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 2069.

Berechnet für			Gefunden im Mittel:	
$3(NH_4)_2O$	156	9.33	9.53	
MnO_2	87	5.24	5.50	
				3.48 Mn = 5.50 MnO_2
$9MoO_3$	1296	77.84	77.68	
$7H_2O$	126	7.57	7.29 aus der Differenz	
	1665	99.98		

Eine derartige Verbindung ist bislang nicht beschrieben worden.

Ammoniummanganpermanganmolybdat, $4:1:11+8H_2O$[1]

Arbeitet man statt mit 2.5%igem Wasserstoffsuperoxyd bei der auf S. 68 beschriebenen Darstellungsmethode mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd, verwendet also zur Oxydation etwa 20% desselben mehr, so verläuft die Reaktion bis auf eine heftigere Sauerstoffentwickelung genau so, wie früher geschildert und auch das Verhalten der Lösung beim Krystallisieren und das des ausgeschiedenen Körpers zeigt keine Abweichungen von den früheren Angaben.

Nichtsdestoweniger ergiebt die Analyse andere Werte! Es wurden nämlich gefunden:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.8581	0.2859 Pt	8.89 $(NH_4)_2O$	8.90 $(NH_4)_2O$
0.8419	Titriert	8.91 „	
0.9894	„	0.814 O disp.	0.814 O disp.
1.0632	„	0.814 „	
0.9987	0.0549 Mn_3O_4	3.96 Mn	3.96 Mn
0.8384	0.0464 „	3.96 „	
0.8844	0.6857 MoO_3	77.53 MoO_3	77.68 MoO_3
0.8384	0.6514 „	77.82 „	

Berechnet man hier das Verhältnis zwischen vorhandenem Mangan und disponiblem Sauerstoff, so ergiebt sich Mn : O disp. = 0.075 : 0.05,

[1] Die Bezeichnung ist gewählt, weil eine isomorphe Mischung von Ammoniumpermanganmolybdat und Manganopermanganmolybdat 4 : 1 : 11 vorliegt. Die Angabe des Verhältnisses $(NH_4)_2O : MnO$ braucht, dem Charakter einer ol chen entsprechend, in der Benennung nicht gemacht zu werden.

es sind also auf 2 MnO vorhanden 5 MnO_2, was einem Gehalt von 1.44 MnO und 4.48 MnO_2 entsprechen würde.

Somit ergiebt sich für den Körper das Molekularverhältnis:

$(NH_4)_2O$	:	MnO	:	MnO_2	:	MoO_3	:	H_2O
$\frac{8.90}{52}$	:	$\frac{1.44}{71}$	:	$\frac{4.48}{87}$	:	$\frac{77.68}{144}$	:	$\frac{7.5}{18}$
= 0.172	:	0.021	:	0.05	:	0.539	:	0.42

Aus diesen Werten ist ohne weiteres ersichtlich, dafs das Mangan hier weder als MnO_2 noch als Mn_2O_3 vorhanden ist[1] und dafs auch die Annahme eines höheren Oxyds Mn_7O_{12} oder dergl. nicht zu einer rationellen Formel führt.[2]

Zu einer solchen gelangt man vielmehr nur, und zwar sofort, wenn man die Annahme macht, dafs das Mn^{II} einen Teil des Ammoniums isomorph vertritt! Dann erhält man das Molekularverhältnis:

$(NH_4)_2O$	:	MnO	:	MnO_2	:	MoO_3	:	H_2O
0.172		0.02	:	0.05	:	0.539	:	0.42
0.192								
4			:	1	:	11	:	8

was zu der Formel

$$4[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2.11MoO_3 + 8H_2O$$
$$(NH_4)_2O : MnO = 8 : 1$$

oder

$$\begin{cases} 8[4(NH_4)_2O.MnO_2.11MoO_3 + 8H_2O] \\ 4MnO.MnO_2.11MoO_3 + 8H_2O \end{cases}$$

führt.

Berechnet für			Gefunden im Mittel
$^{32}/_{9}(NH_4)_2O$	185	9.11	8.90
$^{4}/_{9}$ MnO	31.5	1.55	1.44
MnO_2	87	4.28	4.48
$11\,MoO_3$	1584	77.97	77.68
$8\,H_2O$	144	7.09	7.50 aus der Differenz
	2031.5	100	

[1] Diese beiden Oxydformen wurden ja bislang (siehe S. 65 u. 66) in diesen Körpern angenommen.

[2] Ein Vergleich dieser mit den auf S. 70 angegebenen Analysenwerten läfst ohne Weiteres erkennen, dafs bei der Untersuchung der hierher gehörenden Verbindungen absolut einwandsfreie Methoden angewendet werden müssen. Die beiden Verbindungen stimmen zwar im Gehalt an MoO_3 genau überein, die geringen Abweichungen im $(NH_4)_2O$- und Mn-Gehalt bedingen jedoch ganz verschiedene Formeln für dieselben.

Es wird später zu erörtern sein, dafs die hier für die Natur dieses Körpers gemachte Annahme ganz allgemein für diese Verbindungen Anwendung finden mufs.

Auch diese Verbindung war bislang unbekannt.

Ammoniumpermanganmolybdat, $2:1:7+5H_2O$.

Verwendet man bei der beschriebenen Darstellungsmethode 18.5 %iges Wasserstoffsuperoxyd, so verläuft die Reaktion — abgesehen von einer noch stärkeren Sauerstoffentwickelung — wie dieselbe früher beschrieben worden ist; es fällt aber die rote Verbindung gleichzeitig mit grofsen Mengen von gelben Manganoammoniummolybdaten aus und kann nur durch sorgfältiges mechanisches Aussuchen von letzteren getrennt werden.

Für die Analysen wurden durch Auslesen unter dem Mikroskop die letzten Anteile der gelben Produkte entfernt, sodann mit Wasser die gröfseren Krystalle von dem feinen Pulver abgeschlemmt und nur diejenigen, welche sich unter dem Mikroskop als vollständig homogen erwiesen, verwendet.

Resultate:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.9034	Titriert	8.24 $(NH_4)_2O$	8.28 $(NH_4)_2O$
0.3004	„	8.33 „	
0.4054	„	1.24 O disp.	1.24 O disp.
0.9496	„	1.24 „	
0.4878	0.0286 Mn_3O_4	4.22 Mn	4.27 Mn
0.2029	0.0121 „	4.32 „	
0.4878	0.3820 MoO_3	78.31 MoO_3	78.44 MoO_3
0.2029	0.1594 „	78.56 „	

Hier ist

$$\text{Mn : O disp.} = \frac{4.27}{55} : \frac{1.24}{16} = 0.078 : 0.077 = 1:1,$$

es ist also das Mn als MnO_2 in Rechnung zu stellen, woraus sich das Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{ccccccc} (NH_4)_2O & : & MnO_2 & : & MoO_3 & : & H_2O \\ \frac{8.28}{52} & : & \frac{6.76}{87} & : & \frac{78.44}{144} & : & \frac{6.52}{18} \\ = 0.16 & : & 0.0777 & : & 0.545 & : & 0.362 \\ = 2 & : & 1 & : & 7 & : & 5 \end{array}$$

und somit die Formel $2(NH_4)_2O.MnO_2.7MoO_3.5H_2O$ ergiebt.

Berechnet für			Gefunden im Mittel:
$2(NH_4)_2O$	104	8.07	8.28
MnO_2	87	6.74	6.76
$7MoO_3$	1008	78.20	78.44
$5H_2O$	90	6.98	6.52 aus der Differenz
	1289	99.99	

Auch hier liegt also ein bislang unbekannter hierhergehörender Körper vor.

B. Darstellung der reinen Ammoniumverbindung aus Ammoniumpermolybdat und Manganochlorid.

Ammoniummanganpermanganmolybdat, $4:1:10 + 6H_2O$.[1]

Muthmann und Nagel[2] haben im Anschluſs an die Untersuchungen von Bärwald,[3] Péchard,[4] u. A. die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Molybdate einer näheren Untersuchung unterzogen und aus Ammoniumparamolybdat und 20%igem Wasserstoffsuperoxyd zwei Verbindungen: rotes $3(NH_4)_2O.7MoO_4 + 12$ aq und gelbes $3(NH_4)_2O.5MoO_3.2MoO_4 + 6$ aq erhalten.

Bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode der Ammoniumverbindungen kann man nun sehr wohl die intermediäre Bildung derartiger Permolybdate, die auf das Manganochlorid einwirken, annehmen[5] und es erschien deswegen nicht ohne Interesse, auch die Einwirkung der vorher in reinem Zustande dargestellten Permolybdate auf Manganochlorid näher zu studieren.

Fügt man zu einer Lösung der gelben Verbindung $3(NH_4)_2O.5MoO_3.2MoO_4 + 6$ aq[6] (250 ccm = 30 g des Salzes) eine dem Ammoniumgehalt derselben äquivalente Menge Manganochlorid hinzu

---

[1] Isomorphe Mischung von Ammoniumpermanganmolybdat und Manganopermanganmolybdat.

[2] *Z. anorg. Chem.* **17**, 73.

[3] Dissertation (Berlin 1885).

[4] *Compt. rend.* **112**, 720.

[5] Dabei ist es ganz gleichgültig, ob man in den Verbindungen Krystallwasserstoffsuperoxyd oder Permolybdänsäure annimmt (vergl. Muthmann und Nagel).

[6] Es gelang nicht, trotz mehrfacher Versuche unter genauer Innehaltung der von Muthmann und Nagel angegebenen Vorschriften, die rote Verbindung herzustellen, weswegen hier das leichter zugängliche gelbe Salz verwendet wurde.

und erhitzt kurze Zeit auf freier Flamme zum Sieden, so fällt bald normales Manganomolybdat aus. Man filtriert ab, setzt das Kochen einige Minuten fort und kühlt die klare, nunmehr ganz dunkelrot gefärbte Lösung bis auf Zimmertemperatur ab, wobei glänzend rote Rhomboëder, die sich im Äufseren in nichts von den vorher beschriebenen Verbindungen unterscheiden, auskrystallisieren. Sie sind vollständig homogen und werden in beschriebener Weise gereinigt und getrocknet.

Analyse.

Angewandte Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.4659	Titriert	8.75 $(NH_4)_2O$	8.83 $(NH_4)_2O$
0.5309	„	8.91 „	
0.5861	„	0.89 O disp.	
0.4726	„	0.86 „	0.875 O disp.
0.5861	0.0385 Mn_3O_4	4.73 Mn	
0.4726	0.0310 „	4.73 „	4.73 Mn
0.5861	0.4540 MoO_3	77.46 MoO_3	
0.4726	0.3667 „	77.58 „	77.52 MoO_3

Das Verhältnis Mn : O disp. ist hier wie $0.086 : 0.055 = 8 : 5$, es sind also auf 3 MnO vorhanden 5 MnO_2, d. h. 2.26 MnO auf 4.68 MnO_2 und es bleibt nur übrig, auch hier, analog der auf S. 72 vertretenen Anschauung, den Körper als isomorphe Mischung einer Ammonium- und Manganoverbindung anzusprechen.

Es ergiebt sich nämlich das Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{ccccccccc} (NH_4)_2O & : & MnO & : & MnO_2 & : & MoO_3 & : & H_2O \\ \frac{8.83}{52} & : & \frac{2.20}{71} & : & \frac{4.75}{87} & : & \frac{77.52}{144} & : & \frac{6.70}{18} \\ 0.17 & : & \underbrace{0.031}_{0.201} & : & 0.0546 & : & 0.538 & : & 0.3778 \\ = & & 4 & : & 1 & : & 10 & : & 6 \end{array}$$

und daraus die Formel

$$\left\{ \begin{array}{c} 4[(NH_4)_2\overset{II}{Mn}]O.MnO_2.10MoO_3.6H_2O \\ (NH_4)_2O : MnO = 17 : 3 \end{array} \right.$$

oder

$$\begin{array}{c} 17[4(NH_4)_2O.MnO_2.10MoO_3.6H_2O] \\ 3[4MnO.MnO_2.10MoO_3.6H_2O]. \end{array}$$

		Berechnet für		Gefundene Mittel
3.4	$(NH_4)_2O$	176.80	9.53	8.83
0.6	MnO	42.60	2.29	2.20
	MnO_2	87	4.70	4.75
10	MoO_3	1140	77.69	77.52
6	H_2O	108	5.83	6.70 aus der Differenz
		1854.40	100.04	

Ebenso wie die übrigen ist auch dieser Körper bislang nicht beschrieben; er steht jedoch in naher Beziehung zu der von Rosenheim und Itzig erhaltenen Verbindung $2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3 + 5H_2O$, worauf S. 99 zurückgekommen werden wird.

Fafst man die Ergebnisse der in diesem Abschnitte beschriebenen Versuche zusammen, so ergiebt sich folgendes:

Während bislang von kaliumfreien hierher gehörenden Verbindungen nur beschrieben sind die Verbindungen

$5(NH_4)_2O.Mn_2O_3.16MoO_3$ von Struve,
$3(NH_4)_2O.MnO_2.12MoO_3$ von Péchard

[von denen die erstere, wenn man die entwickelten Ansichten auf sie überträgt, betrachtet werden kann als

$$\frac{5(NH_4)_2O.MnO}{6(R^{I}_2.R^{II})O.MnO_2.16MoO_3}]$$

werden hier gänzlich neue Körper erhalten, nämlich — nach dem MoO_3-Gehalt geordnet:

$2(NH_4)_2O.MnO_2.7MoO_3$: aus $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ und $18^1/_2\%$ H_2O_2
$3(NH_4)_2O.MnO_2.9MoO_3$: „ „ „ $2^1/_2\%$ „
$4[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2.10MoO_3$: aus Ammoniumpermolybdat und $MnCl_2$
$(NH_4)_2 : Mn = 5 : 1$
$4[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2.11MO_3$: aus $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ und 3% H_2O_2
$(NH_4)_2 : Mn = 8 : 1$.

Es steht also anscheinend weder der Gehalt dieser Körper an Basis, noch derjenige an Molybdäntrioxyd in irgend einer Beziehung zu demjenigen an Mangandioxyd und es entspricht das Verhältnis zwischen disponibelem Sauerstoff und Mangan durchaus nicht nur, wie bislang angenommen, den Oxyden MnO_2 bezw. Mn_2O_3.

Abschnitt II.

Darstellung reiner Kaliumverbindungen aus Wasserstoffsuperoxyd und gemischten Lösungen von Kaliumparamolybdat[1] und Manganochlorid.

Der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen den früher beschriebenen und den oben angeführten Ammoniumverbindungen war die Veranlassung, auch analoge Versuche mit Kaliumparamolybdat anzustellen.

Kaliumpermanganmolybdat, $3:1:8+3H_2O$.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Manganochlorid auf dasselbe verläuft, unter Anwendung von $2^1/_2$ %igem Wasserstoffsuperoxyd, genau so, wie dies auf S. 68 bei Umsetzung des Ammoniumparamolybdats beschrieben wurde, nur scheidet sich die viel schwerer lösliche, orangerote, mikrokrystallinische Kaliumverbindung viel schneller, unter fast vollständiger Entfärbung der Mutterlauge, aus. Sie wird durch Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen auf Thon leicht in analysenreinem Zustande erhalten.

Mangan und Molybdän wurden, wie oben, S. 69, angegeben bestimmt; das Kalium entweder im Filtrate des Molybdäntrisulfids nach Abrauchen der Ammoniumsalze als Kaliumsulfat oder — was bequemer ist — in folgender Weise: Durch Merkuronitrat wird aus der wässerigen heifsgesättigen Lösung das MoO_3 und ein Teil des MnO_2 abgeschieden, das Filtrat des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff gefällt, nach Abfiltrieren des Merkurisulfids die Lösung zur Trocknis verdampft und der mit Wasser aufgenommene Rückstand mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd behandelt, wobei durch Merkuronitrat nicht gefälltes Mangan abgeschieden wird.[2] Darauf wird das Filtrat in üblicher Weise in Kaliumsulfat übergeführt.

---

[1] Das Kaliumparamolybdat wurde dadurch gewonnen, dafs ammoniakfreies Molybdäntrioxyd mit der äquivalenten Menge wasserfreien Kaliumkarbonats geschmolzen und in die kaltgesättigte Lösung des so erhaltenen normalen Kaliummolybdats Kohlensäure bis zur schwach sauren Reaktion eingeleitet wurde, wobei sich das Kaliumparamolybdat ausschied.

[2] Auf die Bedeutung des Umstandes, dafs beim Fällen mit Merkuronitrat das Mangan zum Teil in Lösung bleibt, wird auf S. 100 zurückgekommen.

Die Ermittelung des disponiblen Sauerstoffes erfolgte, wie auf S. 70 angegeben.

Analysenergebnisse:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.4297	0.1457 K_2SO_4	18.31 K_2O	
0.2905	0.0986 „	18.33 „	18.32 K_2O
0.6834	Titriert	0.956 O disp.	
0.4381	„	0.960 „	0.958 O disp.
0.4297	0.0146 Mn_3O_4	3.29 Mn	
0.2905	0.0135 „	3.34 „	3.32 Mn =
0.4297	0.3139 MoO_3	73.05 MoO_3	5.25 MnO_2
0.2905	0.2137 „	73.56 „	73.30 MoO_3

$$Mn : O\,disp. = \frac{3.32}{55} : \frac{0.958}{16} = 0.06 : 0.06.$$

Demgemäfs ist sämtliches Mangan als MnO_2 vorhanden und es ergiebt sich für die Verbindung die Formel

$$3K_2O.MnO_2.8MoO_3.3H_2O.$$

Berechnet für			Gefundene Mittel
$3K_2O$	282	17.90	18.32
$Mn\,O_3$	87	5.52	5.25
$8MoO_2$	1152	73.14	73.30
$3H_2O$	54	3.43	3.13 aus der Differenz
	1575	99.99	

Die Verbindung stimmt also bis auf den Wassergehalt mit der von Rosenheim und Itzig erhaltenen $3K_2O.MnO_2.8MoO_3 + 5H_2O$ überein, entspricht aber nicht der hier unter gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen Ammoniumverbindung, welche (vergl. S. 70) die Zusammensetzung $3(NH_4)_2O.MnO_2.9MoO_3.7H_2O$ hat.

Kaliummanganpermanganmolybdat, $4:1:11+7H_2O$.

Arbeitet man, wie auf S. 71 geschildert, mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine im Äufseren der eben beschriebenen vollständig gleiche Verbindung, deren Zusammmensetzung jedoch von ihr wesentlich abweicht.

Die Analysenergebnisse waren hier nämlich die folgenden:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.8320	0.2416 K_2SO_4	15.68 K_2O	15.84 K_2O
0.5281	0.1554 „	15.90 „	
0.6031	0.1778 „	15.93 „	
0.5368	Titriert	0.758 O disp.	0.76 O disp.
0.8326	„	0.762 „	
0.8320	0.0455 Mn_3O_4	3.61 Mn	3.65 Mn = 1.34 MnO + 4.13 MnO_2
0.5281	0.0268 „	3.59 „	
0.6031	0.0313 „	3.74 „	
0.8320	0.6043 MoO_3	72.63 MoO_3	72.74 MoO_3
0.5281	0.3833 „	72.58 „	
0.6031	0.4403 „	73.01 „	

Also $$Mn : O\,disp. = \frac{3.65}{55} : \frac{0.76}{16} = 6.6 : 4.7$$

Es ist also zweifelsohne auch hier ein Teil des Mangans als MnO neben MnO_2 zu betrachten (auf 5 MnO_2 kommen 2 MnO); der Gehalt an MnO_2 beträgt 4.13%, derjenige an MnO 1.34% und es ergiebt sich dann für die Aufstellung einer Formel das Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{ccccccccc} K_2O & : & MnO & : & MnO_2 & : & MoO_3 & : & H_2O \\ \frac{15.84}{94} & : & \frac{1.34}{71} & : & \frac{4.13}{87} & : & \frac{72.74}{144} & : & \frac{5.95}{18} \\ 0.1685 & : & \underbrace{0.02}_{0.1885} & : & 0.0475 & : & 0.5051 & : & 0.33 \\ = 4 & : & & : & 1 & : & 11 & : & 7 \end{array},$$

d. h. es liegt eine isomorphe Mischung

$$4(K_2Mn)O.MnO_2.11MoO_3.7H_2O$$
$$K_2O : MnO = 8 : 1$$

vor.

Berechnet für			Gefundene Mittel
$^{32}/_{9}K_2O$	334.08	15.45	15.84
$^{4}/_{9}MnO$	32	1.48	1.34
MnO_2	87	4.01	4.13
$11MoO_2$	1584	73.23	72.74
$7H_2O$	126	5.82	5.95 aus der Differenz
	2163.08	99.99	

Dieselbe — gleichfalls bislang unbekannt — entspricht vollständig der unter gleichen Bedingungen (S. 72) entstehenden Ammoniumverbindung

$$4[(NH_4)_2.Mn]O.MnO_2.11MoO_3.8H_2O$$
$$(NH_4)_2O : MnO = 8 : 1.$$

Weitere Versuche über die Einwirkung konzentrierteren Wasserstoffsuperoxyds auf Gemenge von Kaliumparamolybdat und Manganochlorid wurden vorläufig nicht angestellt. Da von Muthmann und Nagel auch keine der von ihnen beschriebenen Ammoniumverbindung entsprechende Kaliumverbindung isoliert werden konnte, erübrigte es auch, einen dem S. 74 beschriebenen Versuch entsprechenden anzustellen, wohl aber wurde ein Gemenge der früher erwähnten, von Muthmann und Nagel dargestellten Ammoniumverbindung $3(NH_4)_2O.5MoO_3.2MoO_4 + 6H_2O$ mit Kaliumchlorid der Einwirkung von Manganochlorid ausgesetzt; da sich hierbei jedoch eine Kaliumammoniumverbindung bildet, soll auf dieselbe erst später zurückgekommen werden (siehe S. 82).

Während somit Struve die Kaliumverbindung

$$5K_2O.Mn_2O_3.16MoO_3$$

oder

$$6(K_2Mn^{II})O.MnO_2.16MoO_3,$$

Péchard eine solche

$$3K_2O.MnO_2.12MoO_3$$

beschreibt, schliefslich Rosenheim und Itzig eine solche von der Zusammensetzung

$$3K_2O.MnO_2.8MoO_3,$$

werden hier erhalten eine mit der letzteren bis auf den Wassergehalt übereinstimmende Verbindung aus $K_6Mo_7O_{24}$ und $2^1/_2$ %igem Wasserstoffsuperoxyd und eine Verbindung

$$4[K_2Mn]OMnO_2.11MoO_3 + 7\ aq$$
$$K_2 : Mn = 8 : 1$$

aus 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd und $K_6Mo_7O_{24}$, welche vollständig mit der S. 72 beschriebenen Ammoniumverbindung übereinstimmt und gleichfalls bislang unbekannt ist.

Ähnlich wie bei den Ammoniumverbindungen scheint demnach auch bei den Kaliumverbindungen die Anzahl der Moleküle an Basis und Molybdäntrioxyd gänzlich unabhängig von dem Gehalt dieser Körper an MnO_2 zu sein. Auch hier ist des weiteren durchaus nicht immer lediglich MnO_2 oder Mn_2O_3 vorhanden.

Abschnitt III.

Die Umsetzung von Ammoniumverbindungen mit Kaliumchlorid.

Rosenheim und Itzig erhalten die Kaliumverbindung $3K_2O.MnO_2.8MoO_3$ durch Umsetzen der Verbindung $2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3+5H_2O$ mit Kaliumchlorid und ziehen daraus den S. 66 angeführten Schluſs.

Der von ihnen hervorgehobene Wechsel in der Oxydationsstufe des Mangans erscheint in der That eigenartig: es soll aber erst später auf diesen Umstand eingegangen werden! Schon wenn man vorläufig lediglich die Abnahme des Gehaltes an MoO_3 in Betracht zieht, wird es notwendig, auch die Umsetzung der hier beschriebenen kaliumfreien Ammoniumverbindungen mit Kaliumchlorid einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

1. Umsetzung von $3(NH_4)_2O.MnO_2.9MoO_3.5H_2O$ mit Kaliumchlorid.

Kaliumpermanganmolybdat, $3:1:9+5H_2O$.

Eine bei 80° gesättigte Lösung der Ammoniumverbindung wurde mit einer heiſsgesättigten Lösung von Kaliumchlorid versetzt: sofort schied sich ein orangeroter, mikrokrystallinischer Körper ab, der mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion ausgewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet wurde.

Analyse.

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Molekularverhältnis
0.5243	0.1597 K_2SO_4	16.45 K_2O	0.175 K_2O
0.5243	0.0232 Mn_3O_4	5.04 MnO_2	0.058 MnO_2
0.5243	0.3868 MoO_3	73.86 MoO_3	0.513 MoO_3

Diese Werte führen zu der Formel $3K_2O.MnO_2.9Mo_3.5H_2O$.

Berechnet für			Gefundene Mittel
$3K_2O$	282	16.07	16.45
MnO_2	87	4.96	5.04
$9MoO_3$	1296	73.85	73.86
$5H_2O$	90	5.11	4.65 aus der Differenz
	1755	99.99	

Nachdem somit nachgewiesen worden war, dafs 1. die Ammoniumverbindung 3 : 1 : 9 durch direkte Umsetzung in eine entsprechende Kaliumverbindung übergeführt werden kann, erschien es von Interesse, auch

2. die Umsetzung von $4(NH_4)_2O.MnO_2.10MoO_3.6H_2O$ mit Kaliumchlorid zu untersuchen.

Es wurde, wie oben angegeben, bei der Umsetzung verfahren und das im äufseren gleiche Produkt wie angegeben gereinigt:

Analysenergebnisse.

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel	Molekularverhältnis
0.4321	0.1335 K_2SO_4	16.59 K_2O	16.46 K_2O	0.175 K_2O
0.6253	0.1777 „	16.38 „		
0.5368	Titriert	0.919 O disp.	0.917 O disp.	0.05721 O disp.
0.8326	„	0.915 „		
0.4321	0.0190 Mn_3O_4	3.17 Mn	3.18 Mn = 5.04 MnO_2	0.058 Mn
0.6253	0.0278 „	3.19 „		
0.4321	0.3192 MoO_3	73.88 MoO_3	73.85 MoO_3	0.513 MoO_3.
0.6253	0.4615 „	73.81 „		

Das Verhältnis Mn : O disp. = 1 : 1. Aus den erhaltenen Werten ergiebt sich also ohne weiteres die Identität dieses Produktes mit dem auf S. 81 beschriebenen $3K_2O.MnO_2.9MoO_3.5H_2O$: in diesem Falle tritt also, ähnlich wie dies von Rosenheim und Itzig beobachtet wurde, ein Wechsel im Gehalt an Basis und Molybdäntrioxyd ein.

3. Umsetzung des Muthmann'schen Salzes $3(NH_4)_2O.5MoO_3.2MoO_4+6H_2O$ mit Kaliumchlorid und Manganochlorid.

Kaliumammoniummanganmolybdat, $3:1:8+4H_2O$.

Nachdem es festgestellt worden war, dafs aus dem genannten Ammoniumpermolybdat durch Umsetzen mit Manganochlorid ein Ammoniummanganpermanganmolybdat 4:1:10 erhalten werden kann, erschien es auch von Interesse, auf analogem Wege zu einer Kaliumverbindung zu gelangen (vergl. S. 80). Nun haben aber Muthmann und Nagel eine dem Ammoniumpermolybdat analog zusammengesetzte Kaliumverbindung nicht erhalten können und es erwies sich auch hier unmöglich, durch Umsetzung der von ihnen beschriebenen Ammoniumverbindung mit Kaliumchlorid, zu einer solchen zu ge-

langen, weil sich hierbei stets Kaliumtrimolybdat abschied. Deswegen wurde jene mit einer äquivalenten Menge Manganochlorid versetzt, eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in der Kälte hinzugefügt und sodann zum Sieden erhitzt.

Die Lösung färbte sich hierbei unter nur ganz geringer Sauerstoffentwickelung tief rot und es schied sich sofort ein orangerotes, mikrokrystallinisches Pulver aus, ohne dafs hierbei normales Mangan-molybdat, wie dies bei den anderen Versuchen der Fall war, auftrat.

Analysenergebnisse.

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.3654	0.0963 K_2SO_4	14.23 K_2O	14.38 K_2O
0.5201	0.1399 „	14.53 „	
0.5836	Titriert	2.015 $(NH_4)_2O$	2.01 $(NH_4)_2O$
0.7261	„	2.00 „	
0.3654	0.0177 Mn_3O_4	3.48 Mn	3.51 Mn
0.5201	0.0256 „	3.55 „	
0.4568	Titriert	0.99 O disp.	1.00 O disp.
0.6389	„	1.01 „	
0.3654	0.2677 MoO_3	73.26 MoO_3	73.30 MoO_3
0.5201	0.3812 „	73.34 „	

Es ist

$$Mn : O \text{ disp.} = \frac{3.51}{55} : \frac{1.00}{16} = 0.0639 : 0.0625 = 1 : 1,$$

demnach das Molekularverhältnis

K_2O	:	$(NH_4)_2O$	:	MnO_2	:	MoO_3	:	H_2O
0.152	:	0.0386	:	0.0639	:	0.509	:	0.264
= 3	:			1	:	8	:	4

$$K_2O : (NH_4)_2O = 4 : 1$$

und die Formel

$$3[K_2(NH_4)_2]O.MnO_2.8MoO_3.4H_2O$$

$$K_2O : (NH_4)_2O = 4 : 1.$$

Berechnet für			Gefundenes Mittel
$^{12}/_5K_2O$	225.6	14.38	14.38
$^{3}/_5(NH_4)_2O$	32.4	2.00	2.01
MnO_2	87	5.54	5.56
$8MoO_3$	1152	73.42	73.30
$4H_2O$	72	4.59	4.75 aus der Differenz.
	1569.0		

Die in diesem Abschnitte gewonnenen Ergebnisse seien in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt:

	Es wurde umgesetzt mit KCl	und erhalten
1.	Ammoniumverbindung 3 : 1 : 9	$3K_2O.MnO_2.9MoO_3$
2.	Ammoniumverbindung 4 : 1 : 10	$3K_2O.MnO_2.9MoO_3$
3.	Gemenge von Muthmann'schem Salze und $MnCl_2$	$3[K_2(NH_4)_2]O.MnO_2.8MoO_3$

Sämtliche Körper sind bislang nicht beschrieben worden.

Daraus ergiebt sich: 1. Setzt man eine hierher gehörende Ammoniumverbindung mit Kaliumchlorid um, so kann zwar (vergl. 2) ein Wechsel im Gehalt an Molybdäntrioxyd und Basis eintreten, wie dies von Rosenheim und Itzig beobachtet wurde. 2. Es kann aber auch dies nicht der Fall sein, vielmehr die der Ammoniumverbindung in jeder Beziehung entsprechende Kaliumverbindung entstehen (vergl. 1). 3. Aufser der von Rosenheim und Itzig beschriebenen Kaliumammoniumverbindung $2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3 + 5H_2O$ (siehe S. 76)[1] existiert noch eine solche $3R'_2O.MnO_2.8MoO_3$ (mit $K : NH_4 = 4 : 1$): es kann also auch gleichzeitig Kalium und Ammonium nicht nur, wie dies Rosenheim und Itzig annehmen, mit Mn_2O_3 sondern auch lediglich mit Mangandioxyd verbunden sein. 4. Die von den genannten Autoren hervorgehobene Abhängigkeit der Zusammensetzung des Anions von derjenigen des Kations ist nicht allgemein gültig, wie aus der Existenz der Körper $3K_2O.MnO_2.9MoO_3$ (siehe 1 und 2), $3K_2O.MnO_2.8MoO_3$ (siehe S. 77) hervorgeht.

Teil II.

Experimentelle und theoretische Kritik der früheren Arbeiten über Permanganmolybdate.

Bevor zu einem Vergleich der oben mitgeteilten Ergebnisse mit denen, welche durch Struve, Péchard, sowie von Rosenheim und Itzig erhalten worden sind, geschritten wird, bedarf es einer näheren Diskussion der letzteren an Hand des Experimentes.

[1] Vergl. jedoch S. 100 das Nähere über die Natur dieser Verbindung.

Abschnitt I.

STRUVE's Verbindungen von der allgemeinen Formel $5R_2O.MnO_2.16MoO_3.12H_2O$.

A. Kaliumverbindung.

Nach STRUVE[1] wird die Kaliumverbindung $5K_2O.Mn_2O_3.16MoO_3 + 12H_2O$ erhalten, „wenn man entweder Kaliumtrimolybdat mit Manganoxydhydrat kocht oder besser Chlor durch heifs gesättigtes Kaliumtrimolybdat leitet und allmählich wässeriges Manganosulfat hinzusetzt, so lange die Farbe sich tiefer rot färbt."

Kaliummanganpermanganmolybdat, $3:1:9+8H_2O$.

Aus Gründen, die weiter unten (siehe S. 87) erhellen, wurde zur Darstellung derselben die zweite Methode befolgt. Sobald die rote, genau nach den Angaben von STRUVE erhaltene Lösung gebildet worden war, wurde filtriert und durch gestörte Krystallisation ein hellrotes, mikrokrystallinisches Pulver, welches vor der Pumpe abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft auf Thon getrocknet wurde, erhalten.

Analyse:

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente
0.4900	0.0978 K_2SO_4	10.78 K_2O
0.4829	Titriert	0.908 O disp.
0.5434	0.0467 Mn_3O_4	6.19 Mn
0.5434	0.3928 MoO_3	72.29 MoO_3

$$Mn : O\,disp. = \frac{6.19}{55} : \frac{0.908}{16} = 0.113 : 0.0567 = 2 : 1.$$

Danach ist in dieser Verbindung genau auf ein Molekül MnO_2 ein Molekül MnO (4.94 MnO_2 auf 3.96 $MnO = 8.89$ Mn_2O_3) vorhanden und es hat hier in der That den Anschein, dafs eine Verbindung, die (wie STRUVE annimmt) Mn_2O_3 enthält, vorliegt, denn es ist:

$$\begin{array}{rccccccc} & K_2O & : & Mn_2O_3 & : & MoO_3 & : & H_2O \\ & \frac{10.78}{94} & : & \frac{8.9}{158} & : & \frac{72.29}{144} & : & \frac{8.04}{18} \\ = & 0.1147 & : & 0.0563 & : & 0.5018 & : & 0.4461 \\ = & 2 & : & 1 & : & 9 & : & 8 \end{array}$$

[1] l. c.

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung

$$2K_2O.Mn_2O_3.9MoO_3.8H_2O,$$

weicht also, bis auf den scheinbaren Gehalt an Mn_2O_3 vollständig von der von STRUVE beschriebenen ab.

Berechnet für			Gefunden	Berechnet für STRUVE's Verbindung $5K_2O.Mn_2O_3.16MoO_3.12H_2O$
$2K_2O$	188	10.52	10.78	14.97
Mn_2O_3	158	8.83	8.89	5.02
$9MoO_3$	1296	72.58	72.29	73.15
$8H_2O$	144	8.06	8.04	6.86
	1786	99.99		

Auffallend erscheint die annähernde Übereinstimmung des Molybdängehaltes beider Verbindungen, während Kalium und Mangan stark differieren. Der Grund hierfür wird aber sofort klar, wenn man den von STRUVE eingeschlagenen Gang der Analyse kritisch beleuchtet.

Er bestimmte den Wassergehalt durch vorsichtiges Erhitzen und zerlegte den — Molybdän, Mangan und Kalium enthaltenden — Rückstand durch Kochen mit Ammoniak. Das ausgeschiedene Manganoxyd wurde abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniumsulfid behandelt, worauf das Molybdän durch Chlorwasserstoffsäure als Sulfid aus dieser Lösung gefällt wurde. Das hiervon erhaltene Filtrat wurde eingedampft und der verbleibende Rückstand als Kaliumsulfat zur Wägung gebracht.

Nun bleibt aber bei der Zerlegung mit Ammoniak ein beträchtlicher Teil des Mangans selbst nach Einwirkung des Luftsauerstoffes in Lösung und es mufs sich dann natürlich dem Kaliumsulfat Mangansulfat beimengen. Das Minus an Mangan und das Plus an Kalium erscheint somit vollständig aufgeklärt und es steht ohne Zweifel fest, dafs STRUVE den Körper gar nicht richtig analysiert hat.[1]

Dagegen erscheint es auf den ersten Blick auffallend, dafs während hier, wie im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben, nur Körper, die Mangandioxyd oder u. U. neben diesem Manganooxyd aber nicht Mn_2O_3 enthalten, dargestellt werden konnten, beim Arbeiten nach STRUVE's Vorschrift plötzlich eine Verbindung, die dem Anscheine nach genau Manganioxyd enthält, resultiert.

[1] Allem Anschein nach ist eine Bestimmung des disponibelen Sauerstoffes überhaupt nicht, vielmehr nur — infolge eines Analogieschlusses, vergl. S. 65 — die Annahme, dafs Mn_2O_3 vorliegt, gemacht worden.

Nun steht aber offenbar die hier erhaltene Verbindung

$$2K_2O.Mn_2O_3.9MoO_3.8H_2O$$

in naher Beziehung zu der S. 81 beschriebenen

$$3K_2O.MnO_2.9MoO_3.5H_2O,$$

denn es bedarf nur der Durchführung der oben entwickelten Theorie, wonach das Mn^{II} hier dieselbe Rolle spielt wie R^{I}_2, um auch diese Verbindung den oben beschriebenen — mit der Formel

$$\underbrace{2K_2O.MnO}_{3(R^{I}_2R^{II})O}.MnO_2.9MoO_3 + 8\,aq -$$

vollständig anzureihen.

Es wird noch weiterhin die Richtigkeit einer derartigen Auffassung zu beweisen sein.

B. Ammoniumverbindungen.

Nach Struve entsteht eine Lösung der Ammoniumverbindung

$$5(NH_4)_2O.Mn_2O_3.16MoO_3.12H_2O,$$

wenn eine solche von Ammoniumparamolybdat mit frischgefälltem Manganoxydhydrat gekocht wird, wobei nach und nach eine Rotfärbung eintritt. Nachdem man dann die siedende Flüssigkeit filtriert hat, krystallisiert beim Erkalten der Körper aus.

Will man nach diesen Angaben verfahren, so bedarf es zunächst der Beantwortung der Frage: Was verstand Struve unter Manganoxydhydrat, worüber von ihm keine näheren Angaben gemacht werden.

Nach Berzelius[1] wird das Oxydhydrat des Mangans durch Oxydation des Oxydulhydrats an der Luft erhalten.

Carius beschrieb erst im Jahre 1856[2] die Methode der Reindarstellung des „Oxydhydrats“ aus dem grünen, „schwefelsauren Manganoxyd“ und Wasser, während Struve's Arbeit 1854 erschien.

Spätere Arbeiten[3] lassen es aber als sicher erscheinen, dafs Struve Gemenge von Mangandioxyd und Manganooxyd, die kaliumhaltig waren, benutzt hat und es wurde deswegen, da jeder Anhaltspunkt für die Natur der von Struve benutzten Mn-Verbindung fehlt und unter allen Umständen aus bereits hervorgehobenen und später

[1] Berzelius' Lehrbuch, Ausgabe von Wöhler, 2, 760, erschienen 1844.

[2] *Ann. Chem.* **98**, 63.

[3] Vergl. *Gmelin Kraut*: II. 2, 450.

noch näher zu erörternden Gründen (vergl. S. 99) mit einem kaliumfreiem, höheren Oxyd des Mangans gearbeitet werden mufste

1. Die Einwirkung von reinem Mangandioxydhydrat auf Ammoniumparamolybdat untersucht.

Ammoniumpermanganmolybdat, $4:1:11+7H_2O$.

Das benutzte Dioxydhydrat wurde nach der Vorschrift von Forchhammer[1] durch dreistündiges Erhitzen von frisch gefälltem Manganokarbonat an der Luft auf 260° und Ausziehen des Produktes mit heifser Salpetersäure dargestellt.

Erwärmt man dasselbe mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumparamolybdat (auf 1 Mol. Mangandioxyd wurden 12 Mol. Molybdäntrioxyd, entsprechend der Formel von Péchard, verwendet), so tritt fast gar keine Einwirkung ein. Es bedurfte eines viermonatlichen Erhitzens auf dem siedenden Wasserbade unter fortwährendem Ersatz des verdampfenden Wassers, um schliefslich eine nur ganz schwachrot gefärbte Flüssigkeit zu erhalten, welche nach Filtration des unzersetzten Dioxydhydrats bei 70° verdampft wurde. Die sich nun beim Abkühlen ausscheidenden Krystalle (es wurden im ganzen etwa 4 g erhalten, trotzdem auf 1 Liter, enthaltend 250 g Ammoniummolybdat, 25 g MnO_2 angewendet wurden), sind nach der Formel

$$4(NH_4)_2O.MnO_2.11MoO_3.7H_2O$$

zusammengesetzt.

Analysenergebnisse.

Angew. Subst. in g.	Gefunden in g	Prozente	Molekularverhältnis	Berechnet für		
0.3094	Titriert	10.210 $(NH_4)_2O$	0.1963 $(NH_4)_2O$	$4(NH_4)_2O$	208	10.37
0.4015[2]	„	0.784 O disp.	0.049 O disp.	MnO_2	87	4.34
0.4015	0.0184 Mn_3O_4	2.86 Mn = 4.52 MnO_2	0.052 Mn	$11MoO_3$	1584	79.00
0.4015	0.3170 MoO_3	78.95 MoO_3	0.548 MoO_3	$7H_2O$	108	6.28
					1987	99.99

Hier entsteht also eine Verbindung, die sich vollständig den oben beschriebenen, bisher unbekannten Kalium- und Ammonium-

[1] *Ann. Pharm.* **103**, 27.

[2] Wegen der geringen Menge zur Verfügung stehenden Substanz wurde nach Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes in der zurückbleibenden Lösung Mangan und Molybdän bestimmt.

verbindungen anreiht, aber nur Mangandioxyd und nicht daneben noch Manganooxyd enthält. —

Wie sehr aber die Zusammensetzung des entstehenden Körpers von der Natur des verwendeten höheren Oxyds des Mangans abhängig ist, erhellt am besten, wenn man

2. die Einwirkung von manganooxydhaltigem Mangandioxydhydrat auf Ammoniumparamolybdat untersucht.

Ammoniumpermanganmolybdat, $3:1:9+8H_2O$.

Das genannte Oxyd wurde durch Fällen von absolut reinem Manganochlorid mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd dargestellt;[1] es wirkt gleichfalls nur sehr schwach auf das Ammoniumsalz ein (weswegen auch hier nur eine schlechte Ausbeute erzielt wurde), worauf auch bereits von Péchard hingewiesen worden ist.

Die hellroten, in üblicher Weise gereinigten Krystalle wurden lufttrocken analysiert.

Angew. Subst. in g	Gefunden in g	Prozente	Molekularverhältnis	Berechnet für		
0.5798	Titriert	9.13 $(NH_4)_2O$	0.1756 $(NH_4)_2O$	$3(NH_4)_2O$	156	9.27
0.6506	„	0.942 O disp.	0.059 O disp.	MnO_2	87	5.17
0.6667	0.0316 Mn_3O_4	3.42 Mn = 5.41 MnO_2	0.062 Mn	$9MoO_3$	1296	77.00
0.6667	0.5158 MoO_3	77.37 MoO_3	0.5368 MoO_3	$8H_2O$	144	8.34
					1683	99.78

Während also, wie oben gezeigt, durch Einwirkung von reinem Dioxydhydrat auf Ammoniumparamolybdat

$$4(NH_4)_2O.MnO_2.11MoO_3.7H_2O$$

erhalten wurde, entsteht aus manganooxydhaltigem

$$3(NH_4)_2O.MnO_2.9MoO_3.8H_2O.$$

Da beide Verbindungen mit den in dieser Arbeit früher beschriebenen, unter ganz anderen Bedingungen erhaltenen (vergl. S. 70 und S. 72, 79) identisch sind, erschien es vorläufig zwecklos, noch weitere Versuche in dieser Richtung zu machen, besonders wenn man berücksichtigt, dafs

[1] Über die Zusammensetzung, s. Friedheim und Brühl *Zeitschr. analyt. Chem.* **38**, 212.

1. nach Struve die von ihm erhaltene Ammoniumverbindung isomorph der Kaliumverbindung ist. Stellt man nun aber die letztere genau nach den von Struve gemachten Angaben her (vergl. S. 86), so ergiebt sich für sie die Zusammensetzung

$$2K_2O.MnO.MnO_2.9MoO_3.8H_2O,$$

welche genau derjenigen der eben beschriebenen, beim Arbeiten mit manganooxydhaltigem Mangandioxydhydrat entstehenden Ammoniumverbindung entspricht,

2. die von Struve benutzten analytischen Methoden nicht einwandsfrei sind (siehe S. 86).

Demnach scheint mit Sicherheit nachgewiesen, dafs den von Struve beschriebenen Verbindungen nicht die Formel $5R_2O.Mn_2O_3.16MoO_3$ zukommt, sondern, dafs sie diejenige

$$3(NH_4)_2O.MnO_2.9MoO_3$$

bezw. $$3(K_2Mn)O.MnO_2.9MoO_3$$

besitzen.

Abschnitt II.

Verbindungen von Péchard, sowie von Rosenheim und Itzig.

Péchard giebt für die Darstellung der Verbindungen die folgenden Methoden an:

1. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf in Wasser suspendiertes Alkalimanganomolybdat[1] bis zum Verschwinden der violetten Färbung.

2. Reduktion der gemischten Lösungen von Alkalimolybdat und Kaliumpermanganat durch Alkohol oder Aldehyd und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds.

Die aus den so erhaltenen Lösungen auskrystallisierende Kalium- und Ammoniumverbindung hat nach ihm in jedem Fall die Zusammensetzung $3R_2O.MnO_2.12MoO_3$.

Rosenheim und Itzig, welche die Richtigkeit dieser Formel bestreiten, arbeiten genau nach der Vorschrift Péchard's: „Das Ammoniummanganimolybdat wurde", gemäfs ihren Angaben, „durch Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf Ammoniummangano-

[1] Erhalten durch Vermischen der heifsen Lösungen des Molybdats und von Manganochlorid.

molybdat dargestellt und in tiefroten, schön ausgebildeten, quadratischen Tafeln krystallisiert erhalten."

Hierbei bleibt es zweifelhaft, was unter Ammoniummanganomolybdat verstanden wird. Nach den von MARKWALD[1] angestellten Untersuchungen entstehen beim Umsetzen von Ammoniumparamolybdat mit Manganosulfat in der Kälte ohne Abscheidung eines Niederschlages, je nach der Konzentration der Lösung, die Verbindungen $(NH_4)_2O.MnO.3MoO_3+H_2O$ oder $(NH_4)_2O.2MnO.6MoO_3+16\ H_2O$, während beim Kochen der gemischten Lösungen normales Manganmolybdat ausfällt. Auch soll nach COLORIANO[2] beim Stehenlassen von Ammoniumparamolybdat mit Manganonitrat das normale Salz gebildet werden.

Danach müfsten PÉCHARD, sowie ROSENHEIM und ITZIG normales Manganomolybdat der Einwirkung von Kaliumpermanganat ausgesetzt haben. Ist dieses aber in reinem Zustande nur in Wasser suspendiert, so wirkt Kaliumpermanganat überhaupt nicht auf dasselbe ein, wie diesbezügliche Versuche zeigten, und auch der Ammoniumgehalt der von ihnen erhaltenen Verbindungen spricht ja hiergegen.

Die Angaben der genannten Forscher über die Bereitungsweise des von ihnen benutzten Ausgangsmaterials müssen also irgendwo lückenhaft sein. Deswegen wurde hier für die Darstellung der von ihnen und PÉCHARD beschriebenen Verbindungen von folgender Überlegung ausgegangen:

Statt zuerst das Ammoniumparamolybdat mit Manganochlorid umzusetzen und das isolierte Reaktionsprodukt mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, wurde zunächst

A. Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf ein Gemenge von Ammoniumparamolybdat und Manganochlorid untersucht.

Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat, $3:1:10+6H_2O$

Ein Gemenge der Lösungen von Ammoniumparamolybdat und Manganosulfat in dem Verhältnis, wie sie MARKWALD zur Darstellung der zweiten, oben erwähnten Verbindung anwendet, wurde auf dem Wasserbade sehr langsam mit Kaliumpermanganat versetzt; dabei schied sich zunächst normales Manganomolybdat, gemengt mit einem braunen Körper, aus, die sich jedoch bei weiterem, nur tropfenweisem

[1] Inaug.-Dissertation (Basel 1895).

[2] *Bull. Soc. Chim.* **50**, 451.

Zusatz von Kaliumpermanganat bis auf geringe Mengen zurückbleibenden Mangandioxydhydrats zu einer schön roten Flüssigkeit auflösten. Nach Filtration und Abkühlen der Lösung krystallisierte die Verbindung in glänzend roten, kleinen Rhomboëdern aus; sie wurde von der fast farblosen Mutterlauge abgegossen, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet.

Die Analyse führte zu folgendem Ergebnisse:

Angewandte Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
1.3957	Titriert	6.56 $(NH_4)_2O$	6.67 $(NH_4)_2O$
0.9475	„	6.78 „	
0.8896	0.0191 K_2SO_4	1.16 K_2O	1.16 K_2O
2.3531	Titriert	0.89 O disp.	0.896 O disp.
0.5790	„	0.902 „	
1.7575	0.1193 Mn_3O_4	4.82 Mn	4.82 Mn = 4.87 MnO_2 + 2.24 MnO
1.7575	1.3968 MoO_3	79.47 MoO_3	79.47 MoO_3

Aus den für den Gehalt an disponiblem Sauerstoff gefundenen Werten ergiebt sich ein Gehalt von 4.87% Mangandioxyd und 2.24% Manganooxyd, demgemäfs ist die Zusammensetzung

$$\begin{array}{rcccccccccc} & (NH_4)_2O & : & K_2O & : & MnO & : & MnO_2 & : & MoO_3 & : & H_2O \\ & \frac{6.67}{52} & : & \frac{1.16}{94} & : & \frac{2.24}{71} & : & \frac{4.87}{87} & : & \frac{79.47}{144} & : & \frac{5.59}{18} \\ = & 0.128 & : & 0.0123 & . & 0.0316 & : & 0.056 & : & 0.551 & : & 0.31 \\ & & & \underbrace{\qquad\qquad 0.1719 \qquad\qquad} & & & & & & & & \\ = & 3 & : & & & & & 1 & : & 10 & : & 6 \end{array}$$

Diese Werte führen zu der Formel

$$3(R^{I}_2R^{II})O.MnO_2.10MoO_3.6H_2O$$
$$3[K_2(NH_4)_2Mn]O.MnO_2.10MoO_3.6H_2O$$
$$K_2 : (NH_4)_2 : Mn = 2 : 20 : 5.$$

Berechnet für				Gefunden
% $(NH_4)_2O$		115.8	6.40	6.67
% K_2	O	21	1.16	1.16
% Mn	O	39.45	2.18	2.24
Mn	O_2	87	4.80	4.87
10Mo	O_3	1440	79.51	79.47
$6H_2$	O	108	5.96	5.59 aus der Differenz
		1811.25	100.01	

Die erhaltene Verbindung ist somit weder identisch mit der von PÉCHARD noch mit der von ROSENHEIM und ITZIG beschriebenen.

Um nunmehr

B. Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Ammoniummanganmolybdat

zu untersuchen, wurde genau nach den Angaben von MARKWALD, das $1^1/_2$fach saure Salz $2[(NH_4)_2O.MnO.3MoO_3]+5H_2O$, welches am leichtesten zugänglich ist, fein verrieben, in Wasser aufgeschlämmt und das kochende Gemenge tropfenweise mit Kaliumpermanganat versetzt. Dabei schied sich zuerst normales Manganomolybdat aus, ging aber dann wieder allmählich in Lösung, und erst nachdem das normale Manganomolybdat durch das Kaliumpermanganat vollständig zersetzt war,[1] fiel in grofsen Mengen Mangandioxydhydrat, welches sofort heifs abfiltriert wurde, aus.

Aus der auf diese Weise erhaltenen tiefroten Lösung krystallisierten beim Erkalten an der Luft die schön rotglänzenden Rhomboëder, welche von der Mutterlauge abgegossen und in üblicher Weise behandelt wurden.

Die Analyse zeigte, dafs hier vorliegt

a) Ammoniummanganpermanganmolybdat, $3:1:10+10H_2O$.

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.9959	Titriert	6.72 $(NH_4)_2O$	6.8 $(NH_4)_2O$
0.6425	„	6.88 „	
0.9959	„	0.899 O disp.	0.866 O disp.
0.6411	„	0.826 „	
0.6425	„	0.859 „	
0.7456	„	0.885 „	
0.7456	0.0544 Mn_3O_4	5.25 Mn	5.20Mn
0.6411	0.0460 „	5.15 „	$=4.71\,MnO_2+2.8\,MnO$
0.6411	0.4890 MoO_3	76.28 MoO_3	76.28 MoO_3

[1] Die Versuchsbedingungen liegen hier ja gänzlich anders als bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf reines in Wasser suspendiertes $MnMoO_4$ (siehe S. 91).

Aus dem Gehalt an disponiblem Sauerstoff ergiebt sich ein solcher von 4.71% Mangandioxyd und 2.8% Manganooxyd, demgemäfs ist die Zusammensetzung:

	$(NH_4)_2O$	:	MnO	:	MnO_2	:	MoO_3	:	H_2O
	$\frac{6.8}{52}$	:	$\frac{2.8}{71}$	:	$\frac{4.71}{87}$	:	$\frac{76.28}{144}$	:	$\frac{9.41}{18}$
=	0.13	:	0.039	:	0.0541	:	0.53	:	0.525
			0.169						
=			3	:	1	:	10	:	10

und die Formel

$$3(R^{I}R^{II}_2)O.MnO_2.10MoO_3.10H_2O$$

oder

$$3[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2.10MoO_3.10H_2O$$

$$(NH_4)_2 : Mn = 10 : 3.$$

Berechnet für				Gefunden
$^{30}/_{13}(NH_4)_2O$		120	6.40	6.8
$^{9}/_{13}Mn$	O	49.14	2.62	2.8
Mn	O_2	87	4.63	4.71
10Mo	O_3	1440	76.75	76.28
$10H_2$	O	180	9.59	9.41 aus der Differenz
		1876.14	99.99	

Auch unter diesen Bedingungen wurde somit eine, und zwar kaliumfreie Verbindung $3(R^{I}_2R^{II})O.MnO_2.10MoO_3$ erhalten.

Ist die in dieser Arbeit vertretene Auffassung, dafs diese Körper isomorphe Mischungen sind, richtig, so mufs man erwarten, dafs unter Innehaltung gleicher Versuchsbedingungen bei der Darstellung derselben, aber bei Hervorrufung anderer Abscheidungsbedingungen wohl das Verhältnis der basischen Bestandteile zu einander, nicht aber dasjenige von Mangandioxyd zu Molybdänsäure zur Gesamtmenge der Basis geändert wird.

Aus diesem Grunde wurde die zuletzt beschriebene Verbindung zwar genau wie eben angegeben dargestellt, aber die Abscheidung der roten Krystalle statt durch langsame durch gestörte Krystallisation bewirkt.

Die Analyse führte nun zu folgenden Ergebnissen:

b) Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat, $3:1:10+10H_2O$.

Angew. Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.6928	Titriert	7.32 $(NH_4)_2O$	7.41 $(NH_4)_2O$
0.5177	„	7.50 „	
0.6928	„	0.89 O disp.	0.885 O disp.
0.5177	„	0.88 „	
0.6924	0.0330 Mn_3O_4	3.78 Mn	3.78 Mn $= 4.84\,MnO_2 + 0.83\,MnO$
0.6924	0.4870 MoO_3	77.38 MoO_3	77.38 MoO_3
1.1848	0.0156 K_2SO_4	1.05 K_2O	1.05 K_2O

Die Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes ergab, dafs in der Verbindung 4.84% Mangandioxyd und 0.83% Manganooxyd vorhanden sind, woraus sich das Molekularverhältnis:

$$(NH_4)_2O : K_2O : MnO : MnO_2 : MoO_3 : H_2O$$
$$\frac{7.41}{52} : \frac{1.05}{94} : \frac{0.83}{71} : \frac{4.84}{87} : \frac{77.38}{144} : \frac{8.49}{18}$$
$$= \underbrace{0.1425 : 0.011 : 0.01157}_{0.1641} : 0.05563 : 0.53736 : 0.4717$$
$$= 3 : 1 : 10 : 10$$

und die Formel

$$3(R^I_2R^{II})O.MnO_2.10MoO_3.10H_2O$$

oder

$$3[(K_2NH_4)_2Mn]O.MnO_2.10MoO_3.10H_2O$$
$$(NH_4)_2 : K_2 : Mn = 12 : 1 : 1$$

ergiebt.

Berechnet für				Gefunden
$^{36}/_{14}(NH_4)_2$	O	133.2	7.10	7.41
$^{3}/_{14}K_2$	O	20.1	1.07	1.05
$^{3}/_{14}Mn$	O	15	0.80	0.83
Mn	O_2	87	4.64	4.84
10Mo	O_3	1440	76.80	77.38
$10H_2$	O	180	9.60	8.49 aus der Differenz
		1875.3	100.01	

Es wurde somit, gleichgültig, ob man auf das Gemenge von Mangansalz und Molybdat oder ob man auf fertiggebildetes

reines Ammoniummanganomolybdat Kaliumpermanganat einwirken läfst, stets eine Verbindung von der allgemeinen Formel $3(R_2R^{II})O\ MnO_2.10MoO_3$, die weder von Rosenheim und Itzig noch von Péchard beschrieben wird, erhalten. —

Deswegen erschien es zweckmäfsig, noch die andere von Péchard angegebene typische Methode für die Darstellung dieser Verbindungen zu studieren, nämlich das Gemenge von Kaliumpermanganat und Ammoniummolybdat durch organische Substanzen, wie Alkohol oder Aldehyd, zu reduzieren. Es wurde gewählt

C. Die Darstellung durch Reduktion mit Alkohol.

a) Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat, $4:1:10+5H_2O$.

Auf je 1 ccm einer Lösung von Kaliumpermanganat (50 g $KMnO_4$ im Liter) wurden angewendet 6 ccm einer Lösung von Ammoniummolybdat (250 g im Liter), weil bei diesem Verhältnis die gröfste Ausbeute an der roten Verbindung erzielt wird. Diese gemengten Lösungen wurden in der Siedehitze so lange durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol reduziert, bis die violette Färbung des Kaliumpermanganats verschwand und diejenige der roten Verbindung auftrat.

Ohne dafs eine Abscheidung von Mangandioxydhydrat, die nach den Angaben der genannten Autoren eintreten sollte, zu bemerken war, schied sich nach beendigter Reduktion sofort ein glänzend roter Körper in kleinen Rhomboëdern aus, von dem die fast farblose Mutterlauge abgegossen wurde.

Die Analyse des mit kaltem Wasser gewaschenen und auf Thon an der Luft getrockneten Körpers führte zu folgenden Ergebnissen:

Angewandte Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.7479	Titriert	7.92 $(NH_4)_2O$	7.99 $(NH_4)_2O$
0.7927	„	8.07 „	
0.5791	0.0387 K_2SO_4	3.61 K_2O	3.48 K_2O
0.9784	0.0626 „	3.35 „	
0.5791	0.0270 Mn_3O_4	3.36 Mn	3.36 Mn
0.9784	0.0456 „	3.36 „	$=4.69\,MnO_2+0.51\,MnO$
0.5791	0.4505 MoO_3	77.79 MoO_3	78.00 MoO_3
0.9784	0.7642 „	78.10 „	
1.0903	Titriert	0.865 O disp.	0.863 O disp.
0.3304	„	0.86 „	

Aus dem Gehalt an disponiblem Sauerstoff ergiebt sich ein Gehalt von 4.69% Mangandioxyd und 0.51% Manganooxyd. Demgemäfs ist

	$(NH_4)_2O$	:	K_2O	:	MnO	:	MnO_2	:	MoO_3	H_2O
	$\frac{7.99}{52}$	:	$\frac{3.48}{94}$	:	$\frac{0.51}{71}$	:	$\frac{4.69}{87}$	:	$\frac{78.00}{144}$	$\frac{5.33}{18}$
=	0.1537	:	0.0374	:	0.0072	:	0.054	:	0.542	0.296
			0.1983							
=			4			:	1	:	10	5

und die Formel der Verbindung

$$4(R_2^{I}R^{II})O.MnO_2.10MoO_3.5H_2O$$

oder

$$4[K_2(NH_4)_2Mn]O.MnO_2.10MoO_3.5H_2O$$

$$(NH_4)_2 : K_2 : Mn = 20 : 5 : 1.$$

Berechnet für				Gefunden
$^{40}/_{13}(NH_4)_2O$		160	8.66	7.99
$^{10}/_{13}K_2$	O	72	3.74	3.52
$^{2}/_{13}Mn$	O	11	0.53	0.51
Mn	O_2	87	4.68	4.69
10Mo	O_3	1440	77.52	78.00
$5H_2$	O	90	4.84	5.29 aus der Differenz
		1860	99.97	

b) Ammoniummanganpermanganmolybdat, $3:1:10+8H_2O$.

Wenn man die oben beschriebene Darstellungsmethode in der Weise modifiziert, dafs man unter im übrigen gleichen Versuchsbedingungen arbeitet, aber die $3^1/_2$fache Menge Ammoniumparamolybdat anwendet, so erhält man einen äufserlich gleichen, aber anders zusammengesetzten Körper:

Analysenergebnisse:

Angewandte Substanz in g	Gefunden in g	Prozente	Mittel
0.7993	Titriert	8.81 $(NH_4)_2O$	8.74 $(NH_4)_2O$
1.0192	„	8.67 „	
0.3783	„	0.865 O disp.	0.868 O disp.
0.6192	„	0.87 „	
0.5284	0.0246 Mn_3O_4	3.36 Mn	3.36 Mn $= 4.73\,MnO_2 + 0.42\,MnO$
0.5284	0.4145 MoO_3	78.44 MoO_3	78.44 MoO_3

Es sind hier auf 4.73% Mangandioxyd 0.42% Manganooxyd vorhanden, demgemäfs ergiebt sich die Zusammensetzung:

$(NH_4)_2O$	:	MnO	:	MnO_2	:	MoO_3	:	H_2O
$\frac{8.74}{52}$	:	$\frac{0.42}{71}$	:	$\frac{4.73}{87}$	:	$\frac{78.44}{144}$	:	$\frac{7.67}{18}$
= 0.168	:	0.006	:	0.05446	:	0.5447	:	0.426
		0.174						
=		3	:	1	:	10	:	8

und die Formel

$$3(R^I_2R^{II}O.MnO_2.10Mo_3.8H_2O$$
$$(NH_4)_2 : Mn = 20 : 1.$$

	Berechnet für		Gefunden
$^{20}/_7(NH_4)_2O$	149.16	8.13	8.74
$^1/_7MnO$	10.40	0.55	0.42
MnO_2	87	4.75	4.73
$10MoO_3$	1440	78.68	78.44
$8H_2O$	144	7.87	7.67 aus der Differenz
	1830.56	99.98	

Arbeitet man also nach den von Péchard und Rosenheim befolgten Darstellungsmethoden, so wird weder der von ersterem beschriebene Körper

$$3(NH_4)_2O.MnO_2.12MoO_3$$

noch der von Rosenheim und Itzig dargestellte

$$2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3$$

erhalten.

Es entstehen vielmehr Verbindungen von der folgenden Zusammensetzung:

	Darstellungsmethoden	Formel	Verhältnis der basischen Bestandteile
A.	Aus $KMnO_4$ und einem Gemenge von $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + MnCl_2$	$3[K_2(NH_4)_2Mn]O.MnO_2$ $10MoO_3.6H_2O$	K_2 : $(NH_4)_2$: Mn 2 : 20 : 5
B. a)	Aus $KMnO_4$ und $(NH_4)_2MnMo_3O_{11}$ langsam krystallisiert	$3[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2$ $10MoO_3.10H_2O$	0 : 10 : 3
B. b)	Wie B. a), aber gestört krystallisiert	$3[K_2(NH_4)_2Mn]O.MnO_2$ $10MoO_3.10H_2O$	1 : 12 : 1

	Darstellungsmethoden	Formel	Verhältnis der basischen Bestandteile
C. a)	Aus einem Gemenge von $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ und $KMnO_4$* durch Reduktion m. Alkohol	$4[K_2(NH_4)_2Mn]O.MnO_2$ $10MoO_3.5H_2O$	5 : 20 : 1
C. b)	Wie C. a) nur Molybdat im Überschufs**	$3[K_2(NH_4)_2Mn]O.MnO_2$ $10MoO_3.8H_2O$	0 : 20 : 1

$KMnO_4 : (NH_4)_6Mo_7O_{24}$

* Verhältnis 1 : 6

** Verhältnis 1 : 20

Abschnitt III.

Gegenüberstellung der hier gewonnenen und der von ROSENHEIM und ITZIG erhaltenen Resultate.

Die von den genannten Autoren beschriebene Ammoniumverbindung hat die Zusammensetzung

$$2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10MoO_3.5H_2O.$$

Der Unterschied mit den hier dargestellten Verbindungen in Bezug auf die Oxydationsstufe des Mangans fällt sofort dahin, wenn man, der in dieser Arbeit wiederholt vertretenen Ansicht folgend, den Körper als

$$2(NH_4)_2O.K_2O.MnO.MnO_2.10MoO_3$$

auffafst.

Dann würde erhalten worden sein von ROSENHEIM und ITZIG die Verbindung

	K_2 :	$(NH_4)_2$:	Mn
$4[K_2(NH_4)_2Mn]O.MnO_2.10MoO_3$	1 :	2 :	1

bei der hier befolgten Arbeitsmethode C. a)

$4[K_2(NH_4)_2Mn]O.MnO.10MoO_3$	5 :	20 :	1

und diesen Körpern würde sich anreihen die aus Ammoniumpermolybdat und Manganochlorid dargestellte (siehe S. 74) kaliumfreie Verbindung

	$(NH_4)_2$:	Mn
$4[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2.10MoO_3.6H_2O$	20 :	1

während bei den anderen Versuchen (siehe oben) Körper der allgemeinen Formel

$$3[R^I_2R^{II}]O.MnO_2.10MoO_3$$

entstehen.

Es erscheint aber auch durchaus nicht ausgeschlossen, dafs der von Rosenheim und Itzig beschriebene Körper gar nicht auf die Formel mit 4 Mol. Basis, sondern auf eine solche mit 3 Mol. Basis zurückgeführt werden dürfe. Nach ihren Angaben wurde nämlich, behufs der Kaliumbestimmung, die Lösung desselben mit Merkuronitrat gefällt und das Kalium, nach Ausfällung des überschüssigen Quecksilbers, als Sulfat zur Wägung gebracht.

Nun bleibt aber, wie bereits S. 77 hervorgehoben, bei einer derartigen Arbeitsweise das nicht als Mangandioxyd vorhandene Mangan in Lösung und mufs natürlich dann als Kaliumsulfat mitgewogen werden. Berechnet man nun das von Rosenheim und Itzig gefundene Manganooxyd, welches als Mangansulfat bei ihrer Arbeitsmethode statt Kaliumsulfat zur Wägung kommen mufs, auf Kaliumoxyd, so ergiebt sich statt der von ihnen gefundenen 4.92% K_2O ein Gehalt von 4.18% K_2O.[1] Die von ihnen erhaltene Ammoniumkaliumverbindung war also vermutlich kaliumfrei und ihre Zusammensetzung war nicht

$$2(NH_4)_2O.K_2O.Mn_2O_3.10\,MoO_3,$$

sondern

$$2(NH_4)_2O.MnO.MnO_2.10\,MoO_3,$$

reiht sich also vollständig derjenigen der hier beschriebenen Verbindungen, die nur drei Moleküle Basis enthalten, an. —

Aus der Ammoniumverbindung erhielten Rosenheim und Itzig durch Umsetzung mit Kaliumchlorid die Kaliumverbindung

$$3\,K_2O.MnO_2.8\,MoO_3.$$[2]

Derselbe Körper wurde hier aus Kaliumparamolybdat, Manganochlorid und Wasserstoffsuperoxyd erhalten;[3] dafs hier trotz der Verschiedenheit der benutzten analytischen Methoden dieselben Resultate wie bei Rosenheim und Itzig erhalten wurden, ist sofort, wie aus dem soeben Angeführten hervorgeht, verständlich, wenn man sich erinnert, dafs hier Manganooxyd nicht vorhanden ist; in der That stimmen auch hier die von Rosenheim und Itzig selbst angegebenen Analysenresultate viel besser unter einander überein, als

[1] Es möge auch auf die grossen Differenzen bei den von ihnen ausgeführten Kaliumbestimmungen hingewiesen sein (vergl. S. 79 ihrer Arbeit).

[2] Hier wurde erhalten:

I. Aus $3(NH_4)_2O.MnO_2.9MoO_3$ und KCl: $3\,K_2O.MnO_2.9MoO_3$.

II. Aus $4(NH_4)_2O.MnO_2.10\,MoO_3$ und KCl: $3K_2O.MnO_2.9MoO_3$.

[3] Eine Kaliumammoniumverbindung $3\,R_2O.MnO_2.8MoO_3$ wurde hier gleichfalls gewonnen (siehe S. 84).

die für ihre angebliche Kaliumammoniumverbindung erhaltenen, was gleichfalls für die Richtigkeit obiger Ansicht spricht.

Abschnitt IV.

Die Ergebnisse PECHARD's.

Es erscheint mindestens sehr fraglich, dafs die von PÉCHARD dargestellten Körper in der That die Formel

$$3\,R_2O.MnO_2.12\,MoO_3$$

gehabt haben. Zwar stehen hier Basis und Mangandioxyd genau in dem Verhältnis, wie dies bei einer ganzen Reihe der hier dargestellten Verbindungen der Fall ist, dagegen findet PÉCHARD 1 Mol. Molybdäntrioxyd mehr, als es hier, trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen, einzuführen gelang.

Wenn es auch nicht durchaus unmöglich erscheint, dafs derartige Körper existieren, so mufs doch darauf hingewiesen werden, dafs vielleicht auch hier, ebenso wie bei STRUVE sowie bei ROSENHEIM und ITZIG, die angewandte analytische Methode die Schuld der Differenz trägt.

PÉCHARD trennt nämlich Molybdän von Mangan durch Erhitzen der Verbindung im Salzsäurestrom auf 360°, fängt das hierbei als Oxychlorid übergehende Molybdän in Wasser auf und bestimmt es nach Verdampfen der Lösung als Trioxyd.

Bei einer Prüfung dieser Methode wurde gefunden, dafs sich mit dem Molybdän auch ein Teil des Mangans verflüchtigt; dies wird aber natürlich den Wert für Molybdän zu hoch erscheinen lassen.

Für die von PÉCHARD für die Ammoniumverbindung aufgestellte Formel berechnet sich nun 7.57% $(NH_4)_2O$, 4.22% MnO_2, 82.84% MoO_3, 4.37% H_2O.

Nimmt man an, dafs dieselben nur 11 MoO_3 enthält, so würden 6.99% MoO_3 weniger vorhanden sein, die als Manganochlorid zur Wägung gebracht worden wären. Dies würde nach der Gleichung

$$MoO_3 : MnO = 144 : 71 = 6.99 : 3.44$$

einem Gehalt von 3.44% MnO entsprechen. Es wäre dann das Verhältnis

$$MnO : MnO_2 = \frac{3.44}{71} : \frac{4.22}{87} = 0.0485 : 0.0485 = 1 : 1\,,$$

d. h. auch diese Verbindung enthielte auf 1 Mol. Manganooxyd 1 Mol. Mangandioxyd und hätte die Zusammensetzung

$$\underbrace{3(NH_4)_2O.MnO}_{4(R_2R^{II})O}.MnO_2.11\,MoO_3.9\,H_2O\,,$$

würde sich also vollständig den hier beschriebenen Verbindungen

$$4[R_2R^{II}]O.MnO_2.11MoO_3.8H_2O$$
$$4R_2O.MnO_2.11MoO_3.7H_2O$$

anreihen.[1]

[1] Über die Bestimmung des Mangans sagt PÉCHARD: Es bleibt (nach dem Erhitzen im HCl-Strom) ein Gemenge von Manganochlorid und Kaliumchlorid zurück, in dem das Mangan leicht zu bestimmen ist. Ich habe immer den Mangangehalt kontrolliert, indem eine andere Probe mit Oxalsäure versetzt und mit Kaliumpermanganat titriert wurde, wodurch sich ergab, dafs das Mangan als Mangandioxyd vorhanden ist. — Leider giebt PÉCHARD aber nichts näheres darüber an, wie er das Mangan im Rückstand ermittelt hat. Wenn sich ein Teil

	Name	Darstellung	Formel
Reine Ammoniumverbindungen	Ammoniumpermanganmolybdat 3 : 1 : 9	Ammoniumparamolybdat, Manganochlorid und $2^1/_2$ % Wasserstoffsuperoxyd	$3(NH_4)_2O.MnO_2.9MoO_3 7H_2O$
	Ammoniummanganpermanganmolybdat 4 : 1 : 11	Ammoniumparamolybdat, Manganochlorid und 3 % Wasserstoffsuperoxyd	$4[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2 11MoO_3.8H_2O$ $(NH_4)_2O : MnO = 8 : 1$
	Ammoniumpermanganmolybdat 2 : 1 : 7	Ammoniumparamolybdat, Manganochlorid und 18.5 % Wasserstoffsuperoxyd	$2(NH_4)_2O.MnO_2.7MoO_3 5H_2O$
	Ammoniummanganpermanganmolybdat 4 : 1 : 10	Ammoniumpermolybdat $3(NH_4)_2O.5MoO_3.2MoO_4 + 6H_2O$ und Manganchlorid	$4[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2 10MoO_3.6H_2O$
Reine Kaliumverbindungen	Kaliumpermanganmolybdat 3 : 1 : 8	Kaliumparamolybdat, Manganochlorid u. $2^1/_2$ % Wasserstoffsuperoxyd	$3K_2O.MnO_2.8MoO_3.3H_2O$
	Kaliummanganpermanganmolybdat 4 : 1 : 11	Kaliumparamolybdat, Manganochlorid und 3 % Wasserstoffsuperoxyd	$4(K_2.Mn)O.MnO_2.11MoO_3 7H_2O$ $K_2O : MnO = 8 : 1$
Umsetzung der Ammoniumverbindungen mit Kaliumchlorid	Kaliumpermanganmolybdat 3 : 1 : 9	Umsetzung des Ammoniumsalzes 3 : 1 : 9 mit Kaliumchlorid	$3K_2O.MnO_2.9MoO_3.5H_2O$
	Kaliumpermanganmolybdat 3 : 1 : 9	Umsetzung von Ammoniummangansalz 4 : 1 : 10 mit Kaliumchlorid	$3K_2O.MnO_2.9MoO_3.5H_2O$
	Kaliumammoniumpermanganmolybdat 3 : 1 : 8	Umsetzung von Ammoniumpermolybdat $3(NH_4)_2O.5MoO_3.2MoO_4 + 6H_2O$ m. Manganochlorid und Kaliumchlorid	$3[K_2(NH_4)_2]O.MnO_2.8MoO_3 4H_2O$

Schluſs.

Es seien zunächst die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. In derselben ist die einzige bisher bekannte Verbindung durch den Druck hervorgehoben.

---

des Mangans, wie eben erwähnt, mit verflüchtigt, mufste, da nach seiner Angabe die Ermittelung des disponiblen O-Gehaltes genau auf Mangandioxyd stimmt, ausser Mangandioxyd noch Manganooxyd in der von ihm dargestellten Ammoniumverbindung vorhanden sein. Dieselbe würde sich also auch in dieser Hinsicht nicht mehr von einer grofsen Anzahl der hier beschriebenen Verbindungen unterscheiden.

Molekularverhältnisse						Verhältnis von	
$(NH_4)_2O$	K_2O	MnO	MnO_2	MoO_3	H_2O	MnO	zu MnO_2
0.184	—	—	0.0632	0.539	0.405	—	1
0.172	—	0.021	0.05	0.539	0.42	5	12
0.16	—	—	0.0777	0.545	3.62	—	1
0.17	—	0.031	0.0546	0.538	3.778	4	7
—	0.195	—	0.06	0.51	0.174	—	1
—	0.1685	0.02	0.0475	0.5051	0.33	2	5
—	0.175	—	0.058	0.513	0.26	—	1
—	0.175	—	0.058	0.513	0.26	—	1
0.0386	0.152	—	0.0634	0.504	0.264	—	1

	Name	Darstellung	Formel
Arbeit von Struve	Kaliummanganpermanganmolybdat 3 : 1 : 9	Kaliumtrimolybdat, Manganochlorid und Chlor	$3(K_2.Mn)O.MnO_2.9MoO_3$ $8H_2O$ $K_2O : MnO = 2 : 1$
	Ammoniumpermanganmolybdat 4 : 1 : 11	Ammoniumparamolybdat und reines Mangandioxydhydrat	$4(NH_4)_2O.MnO_2.11MoO_3$ $7H_2O$
	Ammoniumpermanganmolybdat 3 · 1 : 9	Ammoniumparamolybdat und manganoxydulhaltiges Dioxydhydrat	$3(NH_4)_2O\ MnO_2.9MoO_3$ $8H_2O$
Arbeiten von Péchard, Rosenheim und Itzig	Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat 3 : 1 : 10	Ammoniumparamolybdat und Mangansulfat mit Kaliumpermanganat	$3[(NH_4)_2K_2Mn]O.MnO_2$ $10MoO_3.6H_2O$ $(NH_4)_2O : K_2O : MnO$ $= 20 : 3 : 5$
	Ammoniummanganpermanganmolybdat 3 : 1 : 10	Ammoniummanganmolybdat $2[(NH_4)_2O.MnO.3MoO_3] + 5H_2O$ mit Kaliumpermanganat	$3[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2$ $10MoO_3.10H_2O$ $(NH_4)_2O : MnO = 10 : 3$
	Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat 3 : 1 : 10	Genau wie vorige Verbindung, nur gestört krystallisiert	$3[(NH_4)_2K_2Mn]O.MnO_2$ $10MoO_3.10H_2O$ $(NH_4)_2O:K_2O:MnO = 12:1:1$
	Ammoniumkaliummanganpermanganmolybdat 4 : 1 : 10	Ammoniumparamolybdat 0.25 g, Kaliumpermanganat 0.05 g und Reduktion mit Alkohol	$4[(NH_4)_2K_2Mn]O.MnO_2$ $10MoO_3.5H_2O$ $(NH_4)_2O:K_2O:MnO = 20:5:1$
	Ammoniummanganpermanganmolybdat 3 : 1 : 10	Ammoniumparamolybdat, die $3^1/_2$fache Menge, Kaliumpermanganat und Alkohol	$3[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2$ $10MoO_3.8H_2O$ $(NH_4)_2O : MnO = 20 : 1$

Es ergiebt sich somit, dafs eine ganze Reihe hierher gehöriger, bisher unbekannter Körper existiert, und es läfst sich am besten ein Überblick über dieselben gewinnen, wenn man sie in folgender Weise anordnet:

$2(NH_4)_2O.$	$MnO_2.$	$7\,MoO_3$
$3\,K_2O.$	$MnO_2.$	$8\,MoO_3$
$3[(NH_4)_2K_2]O.$	$MnO_2.$	$8\,MoO_3$
$3(NH_4)_2O.$	$MnO_2.$	$9\,MoO_3$
$3\,K_2O.$	$MnO_2.$	$9\,MoO_3$
$3[K_2.Mn]O.$	$MnO_2.$	$9\,MoO_3$
$3[(NH_4)_2Mn]O.$	$MnO_2.$	$10\,MoO_3$ [1]

[1] Hier wäre wohl die von Rosenheim und Itzig hergestellte KNH_4-Verbindung einzuschieben.

Molekularverhältnisse.						Verhältnis von MnO zu MnO_2	
$(NH_4)_2O$	K_2O	MnO	MnO_2	MoO_3	H_2O		
—	0.1147	0.0563	0.0563	0.5018	0.4461	1	1
0.1463	—	—	0.052	0.548	0.351	—	1
0.1756	—	—	0.062	0.5368	0.45	—	1
0.128	0.0123	0.0316	0.056	0.551	0.31	5	7
0.13	—	0.0390	0.541	0.53	0.525	5	7
0.1425	0.011	0.0457	0.05563	0.53736	0.4717	5	24
0.1537	0.0374	0.0072	0.054	0.542	0.296	4	23
0.168	—	0.006	0.05446	0.5447	0.426	1	9

$4[(NH_4)_2Mn]O.\quad MnO_2.10\,MoO_3$
$4[(NH_4)_2Mn.K_2]O.MnO_2.10\,MoO_3$
$4(NH_4)_2O.\quad MnO_2.11\,MoO_3$
$4[K_2.Mn]O.\quad MnO_2.11\,MoO_3$.

Bei dieser Anordnung fällt sofort die bei anorganischen Verbindungen wohl selten beobachtete äufserst regelmäfsige Änderung in der Zusammensetzung auf, welche offenbar in Zusammenhang mit derjenigen der sauren Molybdate steht.

Es ist auch durchaus nicht unmöglich, sich eine Vorstellung von der Konstitution dieser Körper zu machen, wenn man dabei von dem ersten Gliede der Reihe ausgeht.

Es entsteht

$$2(NH_4)_2O.MnO_2.7\,MoO_3$$

aus

$$3(NH_4)_2O.7\,MO_3$$

durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Manganochlorid offenbar im Sinne der Gleichung

$$3(NH_4)_2O.7\,MO_3 + MnCl_2 + H_2O_2 = 2(NH_4)_2O.MnO_2.7\,MO_3 + 2\,NH_4Cl.$$

Giebt man nach dem Vorschlage des Einen von uns[1] dem Ammoniumparamolybdat die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} H_4N.OMO_2.O \\ H_4N.OMO_2.O \\ H_4N.OMO_2.O \end{matrix}\!\!>\!\!\overset{VI}{M}\!\!<\!\!\begin{matrix} OMO_2.ONH_4 \\ OMO_2.ONH_4 \\ OMO_2.ONH_4 \end{matrix},$$

so ist diejenige des daraus entstehenden Permanganmolybdats offenbar

$$\overset{IV}{OMn}\!<\!\begin{matrix} OMO_2O \\ OMO_2O \\ H_4N.OMO_2.O \end{matrix}\!\!>\!\!\overset{VI}{M}\!\!<\!\!\begin{matrix} OMO_2.ONH \\ OMO_2.ONH_4 \\ OMO_2.ONH_4 \end{matrix},$$

d. h. es wäre als Permangantetraammoniumheptamolybdat zu bezeichnen.

Da nun sich sämtliche übrigen Glieder der Reihe auf das erste Glied zurückführen lassen, da nämlich:

$$\begin{aligned}
3\,R_2O.MnO_2.\ 8\,MoO_3 &= 2\,R_2O.MnO_2.7\,MoO_3 + R_2O.MoO_3 \\
3\,R_2O.MnO_2.\ 9\,MoO_3 &= 2\,R_2O.MnO_2.7\,MoO_3 + R_2O.2\,MoO_3 \\
3\,R_2O.MnO_2.10\,MoO_3 &= 2\,R_2O.MnO_2.7\,MoO_3 + R_2O.3\,MoO_3 \\
4\,R_2O.MnO_2.10\,MoO_3 &= 2\,R_2O.MnO_2.7\,MoO_3 + 2\,R_2O.3\,MoO_3 \\
4\,R_2O.MnO_2.11MO_3 &= 2\,R_2O.MnO_2.7\,MoO_3 + 2[R_2O.2\,MoO_3],
\end{aligned}$$

könnte man diese als Verbindungen des Permangantetraammoniumheptamolybdats mit Molybdaten betrachten, für welche sich gleichfalls ohne Schwierigkeiten Konstitutionsformeln aufstellen lassen.

Es soll aber vor der Hand davon Abstand genommen werden, diese Fragen näher zu erörtern, weil im Gange befindliche Untersuchungen gezeigt haben, dafs sich den beschriebenen älteren und hier neu benutzten Darstellungsmethoden dieser Körperklassen noch manche andere anreihen; so gelingt es gleichfalls, zu roten Permanganverbindungen zu gelangen, wenn man u. a. Molybdate mit

[1] S. Ladenburg, „Handwörterbuch der Chemie", Artikel Wolfram.

höheren Chloriden des Mangans, oder Gemenge von Molybdaten und Kaliumpermanganat mit Schwefeldioxyd oder schliefslich Gemenge von Molybdaten und Manganochlorid mit Persulfaten behandelt, und es scheint des weiteren die Bildung der Permanganmolybdate sich auch mit anderen sauren Molybdaten als den Paramolybdaten zu vollziehen.

Über die hierbei entstehenden Produkte soll ebenso wie über in Angriff genommene physikalisch-chemische und krystallographische Untersuchungen dieser Köperklasse seinerzeit berichtet werden.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern, März 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1900.

Die Überuran-, Übermolybdän- und Überwolframsäuren und entsprechende Säuren.

Thermochemische Untersuchung.

Von

L. Pissarjewsky.

Wenn wir die Übersäuren, welche zu ein und derselben Gruppe des Mendelejew'schen Systems gehören, und die salzartigen Verbindungen, welche sie mit den Metallhyperoxyden bilden, überblicken, so finden wir, dafs mit der Zunahme des Atomgewichtes des die Übersäure bildenden Elementes, wie es durch P. Melikoff und mich bewiesen worden ist,[1] auch die Beständigkeit dieser Verbindungen wie auch der Übersäuren selbst zunimmt; so erweist sich z. B. in der Schwefelgruppe die Überuransäure als eine beständige Verbindung; ihre Salze mit den Metallhyperoxyden stellen auch beständige Verbindungen dar: sie werden bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen und können sich ziemlich lange in einer kohlensäurefreien Atmosphäre, ohne sich zu zersetzen, erhalten.[2] Die salzartigen Verbindungen der Übermolybdänsäure mit Metallhyperoxyden werden hingegen nur bei niedriger Temperatur (-10^0 bis -13^0) erhalten und zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, wobei sie aktiven Sauerstoff verlieren[3]; die Salze der Überwolframsäure mit Metallhyperoxyden sind etwas beständiger als die der Übermolybdänsäure.[3] Die Salze der Überchromsäure werden ebenfalls bei niedriger Temperatur erhalten und zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur.[4]

Die Absicht, das Verhältnis zwischen der Beständigkeit der

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **18**, 65 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 635.

[2] Überuransäure und ihre Salze. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2902.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 632.

[4] Wiede, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**.

Übersäuren und dem Atomgewichte der sie bildenden Elemente zu untersuchen, führte mich dazu, die Bildungswärme der Übersäuren zu studieren. Bis jetzt habe ich in dieser Beziehung einige Übersäuren aus der Schwefelgruppe untersucht: nämlich die Überuran-, Überwolfram- und Übermolybdänsäuren. Nebenbei habe ich auch die Neutralisationswärme der Übermolybdän-, Molybdän-, Wolfram- und Pyrouransäure bestimmt, wie auch die Wärmetönung der Reaktion $(Na_2O_2)_2UO_4 + H_2SO_4$.

Die Überuransäure, welche zu den Versuchen diente, wurde nach FAIRLEY's Methode durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf $UO_2(NO_3)_2$ erhalten.[1] Die bei 100° getrocknete Säure wurde analysiert; die Analyse ergab folgende Resultate: Gefunden: O (aktiver) 4.56 %; UO_3 84.5 %; berechnet für $UO_4 . 2H_2O$: O (aktiver) 4.7 %; UO_3 84.7 %.

Zur Bestimmung der Bildungswärme der Überuransäure benutzte ich die Eigenschaft, dafs bei der Einwirkung der H_2SO_4 auf UO_4 sich UO_2SO_4 und H_2O_2 nach der Gleichung: $UO_4 + H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O_2$ bildet; da die Bildungswärme von UO_2SO_4 aus UO_3H_2O und H_2SO_4 von mir bestimmt, und die Bildungswärme von Wasserstoffsuperoxyd aus H_2O und O bekannt ist, kann man die Bildungswärme von $UO_4 . 2H_2O$ aus $UO_3 . H_2O$ und O berechnen.

Die Versuche wurden derartig angestellt, dafs einerseits eine abgewogene Menge von $UO_4 . 2H_2O$ in 500 ccm zweifachnormal. H_2SO_4 gelöst wurde, andererseits eine abgewogene Menge von $UO_3 . H_2O$.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters, des Thermometers und des Ekraseurs = 6.63.

Versuch I. Genommen 7.76 g $UO_4 . 2H_2O$; 500 ccm $2N-H_2SO_4$,
Wärmetönung = −0.005°, also auf 1 Molekül $UO_4 . 2H_2O$ . . −0.111 cal.
Versuch II. Genommen 7.759 g $UO_4 . 2H_2O$; 500 ccm $2N-H_2SO_4$,
Wärmetönung = −0.005°, also auf 1 Molekül $UO_4 . 2H_2O$ . . −0.111 cal.
Versuch III. Genommen 15.54 g $UO_4 . 2H_2O$; 500 ccm $4N-H_2SO_4$,
Wärmetönung = −0.009°, also auf 1 Molekül $UO_4 . 2H_2O$ . . −0.093 cal.
Das Mittlere aus 3 Bestimmungen nach −0.102 cal., also
$UO_4 . 2H_2O + n H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O_2 - 0.102$ cal.
Versuch IV. Genommen 6.843 g $UO_3 . H_2O$; 500 ccm $2N-H_2SO_4$,
Wärmetönung = +0.675°, also auf 1 Molekül UO_3H_2O. . . +15.292 cal.
Versuch V. Genommen 6.844 g UO_3H_2O; 500 ccm $2N-H_2SO_4$,
Wärmetönung = +0.680°, also auf 1 Molekül UO_3H_2O. . . +15.403 cal.

Durchschnittlich = +15.347 cal.

[1] FAIRLEY, *Journ. Chem. Soc.* 1877, **1**, 125.

Also: $UO_3H_2O + n\,H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O + 15.347$ cal.
Wenn wir von der Wärme der Reaktion:

$$UO_4.2H_2O + n\,H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O_2 - 0.102 \text{ cal.}$$

abziehen: $UO_3H_2O + n\,H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O + 15.347$ cal.
und $H_2O + O = H_2O_2 - 21.600$ cal., [1]

so erhalten wir: $UO_4 2H_2O = UO_3H_2O + O + 6.151$ cal.

Also ist die Bildungswärme der Überuransäure aus der Uransäure und Sauerstoff = — **6.151** Cal.

Die Wärme der Reaktion $(Na_2O_2)_2UO_4$ + n-H_2SO_4.

Das für die Versuche genommene Salz $(Na_2O_2)_2UO_4$ + Aq war nach FAIRLEY's Methode zubereitet durch Einwirkung von NaOH und H_2O_2 auf UO_4 und durch Fällung der erhaltenen Lösung mit Alkohol.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Gefunden:		Berechnet für $(Na_2O_2)_2UO_4 + 9H_2O$:	
O (aktiver)	7.74%	O (aktiver)	7.71%
UO_3	46.52 „	UO_3	46.3 „

Die Versuche wurden derartig gemacht, dafs in 500 ccm zweifachnormal. H_2SO_4 eine abgewogene Menge des Salzes gelöst wurde; andererseits wurde die Lösungswärme von $(Na_2O_2)(UO_4 + 9H_2O$ bestimmt, indem eine abgewogene Menge des Salzes in 500 ccm Wasser aufgelöst wurde.

Versuch I. Genommen 13.787 g $(Na_2O_2)_2UO_4 + 9H_2O$; 500 ccm 2 N—H_2SO_4,
Wärmetönung = +0.665°, also auf 1 Molekül . . . . . +15.126 cal.
Versuch II. Genommen 13.791 g des Salzes; 500 ccm 2 N—H_2SO_4,
Wärmetönung = +0.662°, also auf 1 Molekül . . . . . +15.053 cal.

Durchschnittlich = +15.089 cal.

Versuch III. Genommen 12.785 g des Salzes; 500 ccm H_2O,
Wärmetönung = −0.575°, also auf 1 Molekül . . . . . −14.104 cal.
Versuch IV. Genommen 12.79 g des Salzes; 500 ccm H_2O,
Wärmetönung = −0.580°, also auf 1 Molekül . . . . . −14.292 cal.

Durchschnittlich = −14.166 cal.

Folglich ist die Reaktionswärme in der wässerigen Lösung = + 15.089 cal. — (− 14.166 Cal.) = + 29.255 cal.

Da sich bei dieser Reaktion Na_2SO_4 und UO_2SO_4 bilden, welche unter Bildung eines doppelten Salzes in Zusammenwirkung eintreten

[1] BERTHELOT, *Compt rend.* **90**, 31.

können, so wurden folgende Versuche zur Bestimmung des Wärmeeffektes dieser Zusammenwirkung aufgestellt. In diesen Versuchen war das Wasseräquivalent des Kalorimeters und Thermometers = 5.3.

Versuch I. Im Kalorimeter wurden 250 ccm einer Lösung, welche nach dem oben erwähnten Versuche 6.84 g UO_3H_2O und 48.7 g H_2SO_4 enthielt, mit 250 ccm 6.399 g, Na_2SO_4 enthaltend, zusammengemischt,

Wärmetönung = -0.059^0 oder auf 1 Molekül . . . . . -1.314 cal.

Versuch II. Dieselbe Menge wie im vorigen Versuche.

Wärmetönung = -0.065^0 oder auf 1 Molekül . . . . . -1.472 cal.

Durchschnittlich = -1.393 cal.

Versuch III. Es wurden 250 ccm der 6.84 g UO_3H_2O und 48.7 g H_2SO_4 enthaltenden Lösung mit 250 ccm H_2O gemischt,

Wärmetönung = $+0.271^0$ oder auf 1 Molekül . . . . . $+6.142$ cal.

Versuch IV. Zusammengemischt wurden 250 ccm der Lösung Na_2SO_4 (6.399 g) mit 250 ccm H_2O,

Wärmetönung = -0.013^0 oder auf $2\,Na_2SO_4$ . . . . . -0.293 cal.

Die aus diesen Versuchen berechnete Zusammenwirkungswärme zwischen $2Na_2SO_4$ und UO_2SO_4 + n.-H_2SO_4 = − 7.242 cal.

Also ist die Reaktionswärme $(Na_2O_2)_2UO_4 . 9H_2O$ + n-H_2SO_4 = + 29.255 cal. − (− 7.242 cal.) = + **36.497** cal.

Neutralisationswärme der Pyrouransäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme von $H_2U_2O_7$ wurde eine abgewogene Menge ihres Salzes ($Na_2U_2O_7$) im Kalorimeter durch einen Überschufs von H_2SO_4 zersetzt.

Versuch I. 7.461 g $Na_2U_2O_7 + 1^1/_2 H_2O$ wurden in 500 ccm 2-normal. H_2SO_4 gelöst.

Wärmetönung = $+0.984^0$, oder auf 1 Molekül $Na_2U_2O_2$ . . $+44.429$ cal.

Versuch II. 7.463 g des Salzes; 500 ccm 2-normal. H_2SO_4,

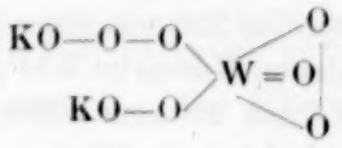
Wärmetönung = $+0.989^0$, oder auf 1 Molekül . . . . . $+44.642$ cal.

Durchschnittlich $+44.535$ cal.

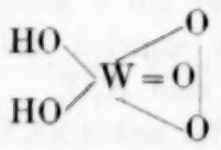
Indem wir von diesem Wärmeeffekt die Bildungswärme von Na_2SO_4 (31.400 cal.) und von $2UO_2SO_4$ (15.347 cal. × 2) abziehen, erhalten wir **− 17.859** Cal. Also beträgt die Neutralisationswärme $H_2U_2O_7$ durch 2NaOH auf 1 Molekül + 17.859 Cal.

Überwolframsäure.

Nach P. Melikoff's und meinen Untersuchungen über die Salze der Überwolframsäure,[1] kann das Kaliumsalz dieser Säure durch die Formel



ausgedrückt werden, d. h. sie stellt Überwolframsäure dar, deren ein Wasserstoff durch den Rest von Kaliumhyperoxyd KO_2, der andere durch den Rest KO ersetzt ist. Wenn wir für dieses Salz eine solche Konstitution annehmen, so kann man die Zusammensetzung und die Konstitution der Überwolframsäure durch die Formel



ausdrücken, in welcher das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu $WO_3 = 1 : 1$ ist. Überwolframsäure wurde von Kammerer durch die Lösung von Wolframsäure in Wasserstoffsuperoxyd erhalten;[2] er spricht ihr die Formel $H_2O_2 . WO_3 . H_2O$ zu, welche das eben Gesagte bestätigt. Nach Pechard jedoch hat diese Säure, auf Grund der von ihm erhaltenen Hyperwolframate (RWO_4) die Zusammensetzung HWO_4, wo das Verhältnis von $WO_3 : O = 2 : 1$ ist.[3] Meine Versuche, Überwolframsäure nach Kammerer's Methode zu erhalten, blieben erfolglos, wahrscheinlich darum, weil ich seine Originalarbeit nicht zur Verfügung hatte und also die genauen Bedingungen für ihre Bereitung nicht lernen konnte. Darum bereitete ich das Natriumhyperwolframat nach Pechard's Methode und analysierte es. — Zur Gewinnung des Natriumhyperwolframats wurde das Natriumparawolframat unter Erwärmen während 10 Minuten in einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd gelöst und die erhaltene Lösung durch Alkohol gefällt; der Niederschlag wurde mit Alkohol, sodann mit Äther durchgewaschen, wieder in einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd (2 %ige Lösung) gelöst (bei gewöhnlicher Temperatur) und im Vakuum gelassen; der aus dieser Lösung ausgefallene Niederschlag wurde in Wasser gelöst und nach dem Verweilen im Va-

[1] l. c. und *Z. anorg. Chem.* **19**, 414.

[2] *Chem. Zeit.* **15**, 957.

[3] *Compt. rend.* **112**, 1060.

kuum setzte sich wieder eine krystallinische Masse nieder. Dieser Niederschlag wurde zuerst mit wässerigem Alkohol, dann mit absolutem und schliefslich mit Äther gewaschen, um das mechanisch beibehaltene Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen, und dann über H_2SO_4 getrocknet. Das erhaltene Salz bildet ein feines krystallinisches weifses Pulver mit etwas gelblichem Widerschein. Die mikroskopische Untersuchung bewies, dafs es rhombische Prismen darstellt. Beim Verweilen in der Luft zerfliefst dieses Salz etwas, indem es Feuchtigkeit anzieht. Bei der Einwirkung von verdünnter H_2SO_4 entwickelt es H_2O_2 — von konzentrierter — ozonierten Sauerstoff.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes genommen 0.4541 g.

Verbraucht 29.2 ccm $KMnO_4$, was entspricht 0.0227176 g Sauerstoff, oder 5.00 %.

Zur Bestimmung WO_3 und Na_2O genommen 0.9703 g.

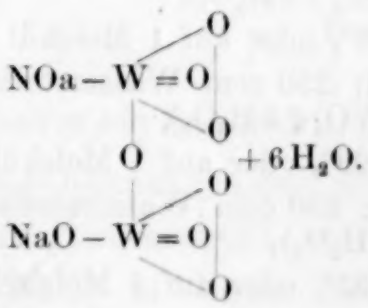
Gefunden: WO_3 — 0.6747 g oder 69.53%

„ : Na_2SO_4 — 0.2067 g oder 9.3% Na_2O.

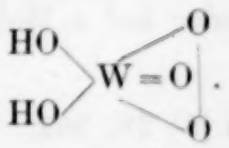
Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu WO_3 und Na = 1 : 1 : 1 berechtigt zur Annahme, dafs dieses Salz die Zusammensetzung $Na_2W_2O_9 + 6H_2O$ hat.

Gefunden:		Berechnet für $Na_2W_2O_9 + 6H_2O$:	
O (aktiver)	5.00%	O (aktiver)	4.8 %
WO_3	69.53 „	WO_3	69.66 „
Na_2O	9.3 „	Na_2O	9.3 „

Die Konstitution des Salzes kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Wenn aber dem so ist, so mufs auch in der Überwolframsäure das Verhältnis zwischen WO_3 und O (aktiver) = 1 : 1 sein und ihre Konstitution wird sich folgendermafsen gestalten:



Zur Bestimmung der Bildungswärme der Überwolframsäure benutzte ich PECHARD's Methode, welche er zur Bestimmung der Bildungswärme der Übermolybdänsäure angewandt hat.[1] Nämlich bei der Einwirkung einer äquivalenten Menge von H_2SO_4 auf die Lösung von Na_2WO_4 bleibt die sich ausscheidende Wolframsäure in der Lösung. Auf solch eine Lösung liefs ich in einem Kalorimeter Wasserstoffsuperoxydlösung einwirken. Dabei erwies es sich, dafs die Reaktion sich ziemlich langsam vollzieht. Die Zeit, während welcher sich die Reaktion vollendet, und die Quantität der sich dabei entwickelnden Wärme hängt von der Menge des zur Reaktion genommenen Wasserstoffsuperoxyds ab; bei der Zunahme der Quantität des letzteren vergröfsert sich das Wärmeeffekt der Reaktion und dieselbe vollzieht sich rascher.

Das Salz $Na_2WO_4 + 2H_2O$, welches zu diesen Versuchen gebraucht wurde, wurde einige Male überkrystallisiert und danach analysiert, wobei folgende Resultate erhalten wurden: WO_3 70.05%; Na_2O 18.6%; berechnet für $Na_2WO_4 + 2H_2O$ — WO_3 70.3%, Na_2O 18.78%.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters und Thermometers = 5.3.

Behufs der Oxydationsversuche wurde im Kalorimeter 250 ccm Lösung (A), enthaltend 8.25 g $Na_2WO_4 + 2H_2O$ und 2.45 g H_2SO_4 (entsprechend — $Na_2WO_4 + H_2SO_4$), mit Wasserstoffsuperoxydlösung von verschiedener Konzentration zusammengemischt.

Versuch I. 250 ccm der Lösung (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (0.85 g H_2O_2), ($H_2WO_4 + H_2O_2$),
Wärmetönung = + 0.044°, oder auf 1 Molekül H_2WO_4 . . +0.889 cal.

Versuch II. 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (1.7 g H_2O_2), ($H_2WO_4 + 2H_2O_2$),
Wärmetönung = +0.76°, oder auf 1 Molekül H_2WO_4 . . . +1.536 cal.

Versuch III. 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (2.55 g H_2O_2), ($H_2WO_4 + 3H_2O_2$),
Wärmetönung = +0.099°, oder auf 1 Molekül . . . . . +2.001 cal.

Versuch IV. 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (3.4 g), ($H_2WO_4 + 4H_2O_2$),
Wärmetönung = +0,135°, oder auf 1 Molekül . . . . . +2.728 cal.

Versuch V. a) 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (4.25 g H_2O_2), ($H_2WO_4 + 5H_2O_2$),
Wärmetönung = +0.160°, oder auf 1 Molekül . . . . . +3.233 cal.
b) 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (dieselbe Menge),
Wärmetönung = +0.162°, oder auf 1 Molekül . . . . . +3.274 cal.

Durchschnittlich +3.254 cal.

[1] *Ann. Chim. Phys.* (1893) [6] **28**, 562.

Versuch VI. a) 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (5.1 g), ($H_2WO_4 + 6H_2O_2$,

Wärmetönung = +0.165°, oder auf 1 Molekül . . . . . +3.335 cal.

b) Dieselbe Menge,

Wärmetönung = +0.169°, oder auf 1 Molekül . . . . . 3.415 cal.

Versuch VII. a) 250 ccm (A); 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (8.5 g), ($H_2WO_4 + 10H_2O_2$),

Wärmetönung = +0.170°, oder auf 1 Molekül . . . . . +3.436 cal.

b) Dieselbe Menge,

Wärmetönung = +0.173°, oder auf 1 Molekül . . . . . +3.496 cal.

Durchschnittlich +3.466 cal.

Also findet vollständige Oxydation statt bei grofsem Überschusse von H_2O_2 und

$$H_2WO_4 + H_2O_2 = H_2WO_5 + H_2O + 3.466 \text{ Cal.}$$

Indem wir davon die Zersetzungswärme von H_2O_2 auf H_2O und O abziehen (+ 21.600 Cal.), erhalten wir für die Bildungswärme (in wässeriger Lösung) der Überwolframsäure aus Wolframsäure und Sauerstoff **— 18.154** Cal.

Neutralisationswärme der Wolframsäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme der Wolframsäure wurde eine abgewogene Menge H_2WO_4 in 500 ccm $^1/_2$-norm. NaOH gelöst. Das Wasseräquivalent des Kalorimeters, Thermometers und des Ekraseurs = 6.58.

Versuch I. Genommen 6.224 g H_2WO_4; 500 ccm $^1/_2$-normal. NaOH,

Wärmetönung = +0.671°, oder auf 1 Molekül (H_2WO_4) . . +13.653 cal.

Versuch II. 12.505 g H_2WO_4; 500 ccm $^1/_2$-normal. NaOH,

Wärmetönung = +1.357°, oder auf 1 Molekül (H_2WO_4) . . +13.743 cal.

Durchschnittlich +13.698 cal.

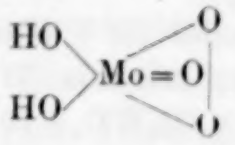
Übermolybdänsäure.

Die Salze der Übermolybdänsäure und diese Säure selbst wurden von Pechard[1] erhalten und untersucht, welcher das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu MoO_3 in diesen Salzen und in der Übermolybdänsäure = 1:2 annimmt. Pechard beschäftigte sich aufserdem noch mit dem thermochemischen Studium der Molybdän- und Übermolybdänsäure und bestimmte für letztere ihre Bildungswärme aus Molybdänsäure und Sauerstoff (— 16.100 Cal.).[2] Da aber nach

[1] l. c.

[2] l. c.

P. Melikoff's und meinen Untersuchungen über die Salze der Übermolybdänsäure,[1] wie ebenfalls auch nach Muthman[2] für die Übermolybdänsäure die Formel



angenommen werden mufs, wo das Verhältnis von MoO_3 zum aktiven Sauerstoffe = 1:1 ist, so beschlofs ich, die Übermolybdänsäure zu bereiten und zu analysieren, um die Frage zu lösen, in welchem Verhältnisse in der Übermolybdänsäure der aktive Sauerstoff zu MoO_3 steht. Aufserdem wiederholte ich die Versuche von Pechard über die Bildungswärme der Übermolybdänsäure, deren Resultate unten angegeben sind.

Die Übermolybdänsäure habe ich nach Pechard's Methode zubereitet; um sie zu erhalten, wurde $MoO_3.2H_2O$ unter Erwärmung in einem Überschusse von H_2O_2 (2%ige Lösung) gelöst und die Lösung im Vakuum gelassen; beim Verweilen im Vakuum fiel aus der Lösung allmählich ein gelber, pulveriger Niederschlag aus und dabei entwickelte sich Sauerstoff. Nachdem eine genügende Menge des Niederschlages ausgefallen war, wurde er gesammelt, während zwei Stunden auf einer Thonplatte über H_2SO_4 und Natronkalk abgetrocknet und analysiert (A), ein Teil aber über der Schwefelsäure vier Tage lang gelassen und danach ebenfalls analysiert (B). Ein anderer Teil wurde während acht Stunden bis 95° erwärmt und danach auch analysiert (C). Die Lösung, aus welcher das gelbe Pulver ausfiel, wurde auch analysiert (D), wobei es sich herausstellte, dafs in der Lösung H_2MoO_5 vorhanden war, dafs das Verhältnis zwischen Sauerstoff (aktivem) und MoO_3 = 1:1, wie auch im Niederschlage (A) war. Diese Lösung der Übermolybdänsäure wurde für die nächstfolgenden Versuche verwendet.

Analyse der Übermolybdänsäure (A).

Molybdän wurde nach Muthman's Methode als MoO_3[3] bestimmt.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 0.2479 g Substanz.

Verbraucht 23 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.017897 g oder 7.21% Sauerstoff entspricht.

[1] l. c. und *Z. anorg. Chem.* **19**, 414.

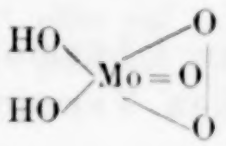
[2] *Z. anorg. Chem.* **17**, 79. [3] *Z. anorg. Chem.* **17**, 75.

Zur Bestimmung MoO_3:

Genommen 0.3321 g.
Gefunden MoO_3 0.2228 g, oder 66.99%.

Gefunden:		Berechnet für $H_2MoO_5 + 2H_2O$:	
O (aktiver)	7.21%	O (aktiver)	7.47%
MoO_3	66.99 „	MoO_3	67.28 „

Aus den Daten der Analyse ist zu ersehen, dafs das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu $MoO_3 = 1:1$ ist und dafs folglich die Zusammensetzung und Konstitution der Übermolybdänsäure durch die Formel:



ausgedrückt werden kann.

Analyse der Übermolybdänsäure (B).

Zur Bestimmung des aktivenSauerstoffes:

Angewandt 0.2296 g Substanz.
Verbraucht 20.9 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.0162602 g, oder 7.08% Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung MoO_3:

Angewandt 0.2870 g Substanz.
Gefunden MoO_3 —0.2110 g, oder 73.52%.

Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu MoO_3 ist = 1:1.16, d. h. dafs sich bei vier Tage langem Verweilen über H_2SO_4 Übermolybdänsäure teilweise zersetzt.

Analyse (C) der Übermolybdänsäure, welche acht Stunden lang bis 95° erwärmt wurde.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 0.2002 g Substanz.
Verbraucht 16 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.012448 g, oder 6.21% Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung MoO_3:

Angewandt 0.4950 g Substanz.
Gefunden MoO_3 0.4014 g, oder 81.1%.

Hier ist das Verhältnis zwischen O (aktivem) und $MoO_3 = 1:1.45$, d. h. dafs die Übermolybdänsäure beim Erwärmen $^1/_3$ des aktiven

Sauerstoffes verliert. Aus dem Vergleich der Eigenschaften der Übermolybdänsäure mit denen der Überuransäure ist zu ersehen, dafs letztere viel beständiger als erstere ist, während die Übermolybdänsäure bei Erwärmen bis 95° eine grofse Menge ihres aktiven Sauerstoffes verliert, kann man die Überuransäure während 24 Stunden bis 100° erwärmen, ohne dafs sich auch nur ein Teil derselben zersetze; aufserdem zersetzt sich teilweise die Übermolybdänsäure bei gewöhnlicher Temperatur schon nach einigen Tagen; die Überuransäure hingegen kann sich bei gewöhnlicher Temperatur einige Monate hindurch erhalten.

Analyse der Lösung der Übermolybdänsäure, welche zu den thermochemischen Versuchen benutzt wurde.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes:

Angewandt 20 ccm der Lösung.

Verbraucht 247 ccm $KMnO_4$ (1 ccm = 0.000778 g O), was 0.1922 g Sauerstoff entspricht.

Zur Bestimmung MoO_3:

Angewandt 20 ccm.

Gefunden MoO_3 1.7533 g.

Das Verhältnis zwischen MoO_3 und O = 1:1.

Für die Untersuchung der Bildungswärme der Übermolybdänsäure aus Molybdänsäure und Sauerstoff gebrauchte ich PECHARD's Methode [1] (s. oben); ich liefs nämlich Wasserstoffsuperoxyd auf die Molybdänsäurelösung, welche durch Zusammenwirkung von H_2SO_4 und Na_2MoO_4 erhalten wurde, einwirken. Das Salz $Na_2MoO_4 + 2H_2O$, welches zu diesen Versuchen benutzt wurde, wurde wiederholt überkrystallisiert und dann analysiert.

Angewandt zur Analyse 0.9149 g des Salzes.

Verlust bei Glühen = 0.1498 g, oder 16.37%.

Gefunden Ag_2MoO_4 1.3866 g, oder MoO_3 58.1%.

Gefunden Na_2SO_4 0.5279 g, oder Na_2O 25.19%.

Berechnet für $Na_2MoO_4 + 2^1/_4 H_2O$: H_2O 16.42%; MoO_3 58.41%; Na_2O 25.15%.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters und Thermometers, welche bei den Versuchen benutzt wurden, ist = 5.3.

Versuch I. $H_2MoO_4 + H_2O_2$. Es wurden im Kalorimeter 250 ccm der Lösung, 5.15 g Na_2MoO_4 und 2.45 g H_2SO_4 (4.05 g

[1] l. c.

H_2MoO_4) enthaltend, mit 250 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung (0.85 g H_2O_2) zusammengemischt.

a) Wärmetönung = +0.401°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_4. . +8.104 cal.
b) Wärmetönung = +0.399°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_4. . +8.063 cal.

Durchschnittlich +8.084 cal.

Versuch II. $H_2MoO_4 + 2H_2O_2$. 250 ccm der Lösung 4.05 g H_2MoO_4 enthaltend 250 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung (1.7 g),

a) Wärmetönung = +0.609°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_4. . +12.307 cal.
b) Wärmetönung = +0.611°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_4. . +12.348 cal.

Durchschnittlich +12.328 cal.

Versuch III. $H_2MoO_4 + 3H_2O_2$. 250 ccm der Lösung, 4.05 g H_2MoO_4 enthaltend, 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (2.55 g H_2O_2).

a) Wärmetönung = +0.608°, oder auf 1 Molekül . . . . . +12.287 cal.
b) Wärmetönung = +0.612°, oder auf 1 Molekül . . . . . +12.368 cal.

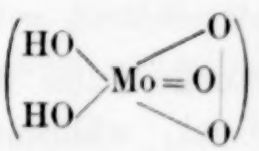
Durchschnittlich +12.328 cal.

Versuch IV. $H_2MoO_4 + 5H_2O_2$. 250 ccm der Lösung, 4.05 g H_2MoO_4 enthaltend 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (4.25 g H_2O_2),

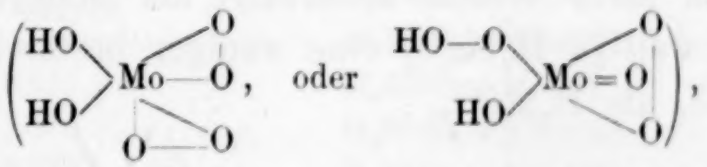
Wärmetönung = +0.616°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_4. . . 12.440 cal.

Wie aus den angegebenen Versuchen zu ersehen ist, entwickelt sich bei Einwirkung von 1 Molekül H_2O_2 auf 1 Molekül H_2MoO_4 weniger Wärme, als bei der Einwirkung von $2H_2O_2$ auf 1 Molekül H_2MoO_4; eine weitere Vergröfserung der Quantität von H_2O_2 vergröfsert die Reaktionswärme nicht.

Diese Resultate der angegebenen Versuche erkläre ich dadurch, dafs bei der Einwirkung eines Moleküls von H_2O_2 auf H_2MoO_4 sich H_2MoO_5,



bildet, wobei 8.084 Cal. entwickelt werden; hingegen bei der Einwirkung von $2H_2O_2$ auf H_2MoO_4 bildet sich H_2MoO_6,



wodurch auch die Veränderung der bei der Reaktion entwickelten Wärme erklärt werden kann.

Eine weitere Vergröfserung der Menge von H_2O_2 verändert aber die Reaktionswärme nicht, da ja eine höhere Oxydationsstufe als H_2MoO_6 sich nicht zu bilden im stande ist.

Indem wir aus Versuch I die Bildungswärme von H_2MoO_5 aus H_2MoO_4 und O berechnen, erhalten wir:

$$H_2MoO_4 + H_2O_2 = H_2MoO_5 + H_2O + 8.084 \text{ cal.}$$
$$-(H_2O_2 = H_2O + O + 21.600 \text{ cal.})$$
$$H_2MoO_4 + O = H_2MoO_5 - 13.516 \text{ cal.}$$

Die Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_4 und Sauerstoff berechnend, bekommen wir:

$$H_2MoO_4 + 2H_2O_2 = H_2MoO_6 + 2H_2O + 12.388 \text{ cal.}$$
$$-(2H_2O_2 = 2H_2O + 20 + (21.6 \times 2) \text{ cal.})$$
$$H_2MoO_4 + 2O = H_2MoO_6 - 30.812 \text{ cal.}$$

Also ist die Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_5 und O = — 30.812 Cal. — (—13.516 Cal.) = — 17.296 Cal.

Die angegebene Schlufsfolgerung und Berechnung kann man auch empirisch nachweisen, indem man auf die Lösung von H_2MoO_5 mit der Lösung von H_2O_2 einwirkt; dabei mufs, falls meine Vermutung richtig wäre, die aus solchen Versuchen berechnete Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_5 und O sich 17.296 Cal. annähern.

Behufs dieses Versuches wurden im Kalorimeter 250 ccm Lösung (s. oben), welche 1.5 g H_2MoO_5 enthielt, mit 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (4.25 g H_2O_2) gemischt.

Wärmetönung = 0.064°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 + 3.840 Cal. Indem wir daraus die Bildungswärme von H_2MoO_6 aus H_2MoO_5 und Sauerstoff berechnen, erhalten wir:

$$H_2MoO_5 + H_2O_2 = H_2MoO_6 + H_2O + 3.840 \text{ cal.}$$
$$-(H_2O_2 = H_2O + O + 21.600 \text{ cal.})$$
$$H_2MoO_5 + O = H_2MoO_6 - 17.760 \text{ cal.}$$

Auf Grund dieser Versuche kann man annehmen, dafs in der Lösung H_2MoO_6 anwesend sei, währenddem im festen Zustande nur H_2MoO_5 vorhanden sein kann; die Bildungswärme von H_2MoO_6 und H_2MoO_5 vergleichend, bemerken wir, dafs die erstere bei ihrer Entstehung viel mehr Wärme absorbiert als letztere, was auch zu erwarten war, weil ja H_2MoO_6 eine weniger beständige Verbindung darstellen mufs, als H_2MoO_5.

Neutralisationswärme der Übermolybdänsäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme wurden im Kalorimeter 250 ccm NaOH-Lösung mit 250 ccm H_2MoO_5-Lösung (s. oben) zusammengemischt.

Versuch I. H_2MoO_5 + NaOH. 250 ccm. H_2MoO_5-Lösung (4.45 g H_2MoO_4); 250 ccm NaOH-Lösung (1 g NaOH),
Wärmetönung = +0.441°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 . . +8.912 cal.

Versuch II. $H_2MoO_5 + 2\,NaOH$. 250 ccm H_2MoO_5-Lösung (4.45 g H_2MoO_5); 250 ccm NaOH-Lösung (2 g NaOH).

Beim Zusammenmischen dieser Lösungen im Kalorimeter steigt die Temperatur und bleibt während 2—3 Minuten unverändert; nachdem fängt sich der Sauerstoff zu entwickeln an und die Temperatur hebt sich langsam, was sehr lange (über eine Stunde) fortdauert. Wahrscheinlich bildet sich zuerst Na_2MoO_5 und die Hebung der Temperatur, welche drei Minuten fortdauert, entspricht der Neutralisationswärme H_2MoO_5 mit 2NaOH, dann aber fängt das Salz Na_2MoO_5 sich langsam zu zersetzen an, wobei Sauerstoff entwickelt wird.

Wärmetönung = +0.660°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 . . +13.338 cal.

Versuch III. $H_2MoO_5 + 2\,NaOH$.

Wärmetönung = +0.651°, oder auf 1 Molekül H_2MoO_5 . . +13.157 cal.

Durchschnittlich +13.248 cal.

Neutralisationswärme der Molybdänsäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme der Molybdänsäure wurde eine abgewogene Menge von H_2MoO_4 in NaOH-Lösung im Kalorimeter gelöst.

Das Wasseräquivalent des Kalorimeters, Thermometers und Ekraseurs = 6.58.

Versuch I. 8.099 g H_2MoO_4; 500 ccm $^1/_2$-norm. NaOH,

Wärmetönung = +2.102 cal., oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . +21.299 cal.

Versuch II. 8.1 g H_2MoO_4; 500 ccm $^1/_4$-norm. NaOH,

Wärmetönung = +2.098 cal., oder auf 1 Molekül H_2MoO_4 . +21.256 cal.

Durchschnittlich +21.278 cal.

Die Bildungswärmen der Übersäuren aus O und entsprechenden Säuren	
$UO_4.2H_2O$	− 6.151 cal.
H_2MoO_5	−13.516 „
H_2MoO_6	−30.812 „
H_2WO_5	−18.154 „

Die Neutralisationswärmen	
$H_2MoO_4 + 2\,NaOH$	+21.278 cal.
$H_2MoO_5 + NaOH$	+ 8.912 „
$H_2MoO_5 + 2\,NaOH$	+13.248 „
$H_2WO_4 + 2\,NaOH$	+13.698 „
$H_2U_2O_7 + 2\,NaOH$	+17.859 „

Diese vorläufige Mitteilung beschliefsend, mufs ich hinzufügen, dafs die oben für die Übersäurebildungswärme angegebenen Zahlen unter sich nicht vergleichbar sind, weil — 6.151 Cal. ist die Bildungswärme der festen Überuransäure aus fester Uransäure und O, währenddem für die Übermolybdän- und Überwolframsäuren die

Bildungswärmen in wässeriger Lösung bestimmt sind. — Vorläufig kann man aus den angegebenen Daten nur die Schlufsfolgerung ziehen, dafs die Überuransäure, Überwolframsäure, Übermolybdänsäure (H_2MoO_5) und H_2MoO_6, welche nur in der Lösung vorhanden sein kann, aus Sauerstoff und den entsprechenden Säuren mit Wärmeabsorption sich bilden; aufserdem, nach den Bildungswärmen in wässerigen Lösungen zu urteilen, ist H_2MoO_5 beständiger als H_2WO_5; diese aber ihrerseits erweist sich beständiger als H_2MoO_6.

Wenn wir die oben angegebenen Neutralisationswärmen der Säuren, welche aus Elementen der geraden Reihen gebildet sind, nämlich Chromsäure (die Neutralisationswärme der Chromsäure = 24.700 Cal.[1]), Molybdänsäure (21.278 Cal.) und Wolframsäure (13.698 Cal.) vergleichen, so sehen wir, dafs mit der Zunahme des Atomgewichtes des Elementes die Neutralisationswärme abnimmt, die Vergleichung der Neutralisationswärmen der Pyrouransäure $H_2U_2O_7$ (17.859 Cal.) und Pyrochromsäure (26.300 Cal.[2]) zu derselben Schlufsfolgerung führt. Die Neutralisationswärme nimmt auch durch den Zutritt in das Molekül des aktiven Sauerstoffes ab, was aus dem Vergleich der Neutralisationswärmen der Molybdänsäure (21.278 Cal.) und Übermolybdänsäure (13.248 Cal.) zu ersehen ist.

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, eine Methode zu suchen, welche mir gestatten soll, die Bildungswärmen von den oben besprochenen Übersäuren in ein und demselben Zustande zu bestimmen; aufserdem beschäftige ich mich mit dem Studium der Bildungswärme der Übersäuren, sowie der Neutralisationswärme der Übersäuren und der entsprechenden Säuren anderer Gruppen des Mendelejeff'schen Systems.

[1] Ostwald. *Lehrb. d. Chem.* (1887) **2**, 217.
[2] Ostwald, l. c.

Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1900.

Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden.

Von

W. Herz.

Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift[1] über Gleichgewichtserscheinungen berichtet, die ich in den Systemen

$$MnSO_4 + 2NH_4OH \rightleftarrows Mn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

und

$$ZnSO_4 + 2NH_4OH \rightleftarrows Zn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

beobachten konnte. Ich habe diese Untersuchungen noch auf andere Metalle ausgedehnt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Beryllium.

Damit eine Reaktion im Sinne der Gleichung

$$Be(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows BeCl_2 + 2NH_4OH$$

vor sich gehen kann, ist es nothwendig, dafs Berylliumhydroxyd in Lösung geht, und in derselben die Reaktion verläuft. Bei den früheren Versuchen[2] war es mir ja nicht nur möglich gewesen, eine Löslichkeit des Mangan- und Zinkhydroxyds deutlich nachzuweisen, sondern sogar quantitativ zu bestimmen. Als ich aber die Berylliumgleichgewichte derart herzustellen suchte, dafs ich zu Berylliumhydroxyd Ammoniumsalzlösungen setzte, zeigte sich, dafs ein der obigen Gleichung entsprechendes Auftreten von freiem Ammoniak nicht mehr sicher zu konstatieren war. Es beweist dies, dafs das Berylliumhydroxyd so schwer löslich ist, dafs seine Löslichkeit für die Reaktion nicht in Betracht kommt, und dafs, analog wie Aluminium, auch Beryllium durch Ammoniaklösungen selbst bei Gegenwart von Ammoniumsalzen quantitativ ausgefällt wird. Besondere Gleichgewichtsstudien mufsten daher unterbleiben.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **21**, 243, **22**, 279 und **23**, 222.

[2] l. c.

Cadmium.

Das Cadmium steht dem Zink so nahe, dafs ein diesem ähnliches Verhalten in dem Gleichgewichtssysteme

$$Cd(OH)_2 + 2NH_4NO_3 \rightleftarrows Cd(NO_3)_2 + 2NH_4OH$$

zu erwarten ist. Bei den Cadmiumsalzen sind aber Störungen von vornherein wahrscheinlich, einmal, weil die Dissoziationsverhältnisse der Cadmiumsalze nicht genügend geklärt sind, und ihre Lösungen, mit Ausnahme der des Nitrats, nur wenig freie Ionen enthalten, andererseits, weil die Cadmiumsalze in manchen chemischen Reaktionen sehr träge sind, so dafs sich Gleichgewichte nur sehr langsam einstellen können.

Ich verfuhr zur Herstellung der Gleichgewichte zunächst derart, dafs ich zu reinem, trockenem Cadmiumhydroxyd in verstöpselten Gefäfsen Ammoniumnitratlösungen setzte und unter häufigem Schütteln stehen liefs. Als ich in den über dem Niederschlage stehenden Lösungen das freie Ammoniak durch Titration zur Feststellung der Gleichgewichte bestimmen wollte, ergab sich aber, dafs selbst nach 8 bis 10 Tagen die Gleichgewichte sich noch nicht eingestellt hatten, sondern dafs die Reaktion, wie die Titrationen an mehreren auf einander folgenden Tagen bewiesen, dauernd langsam vor sich ging. Um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen, wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas erhöht, indem die Gefäfse in einen Thermostaten von 25° gesetzt wurden. Bei dieser Temperatur stellten sich die Gleichgewichte nach ca. 100 Stunden her, und die, wie in meinen zitierten Arbeiten angegeben berechneten Gleichgewichte ergaben sich zu:

Normalitäten der Nitrate des	
Cadmiums	Ammoniums
0.25	0.194
0.038	0.425
0.075	0.85

Nach Berücksichtigung der durch das Leitvermögen berechneten Korrekturen für die Ammoniumionenkonzentrationen werden aus diesen Versuchen (in der Reihenfolge derselben) berechnet:

die Guldberg-Waage'sche Konstante $\frac{[Cd^{\cdot\cdot}]^{1.5}}{[NH_4^{\cdot}]}$	die empirische Konstante $\frac{[Cd]}{[NH_4]}$
0.024	0.15
0.021	0.11
0.032	0.11

Auch hier finden wir das mit meinen früheren Versuchen übereinstimmende Resultat, dafs der empirische Ausdruck den Thatsachen besser Rechnung trägt, als der aus dem Massenwirkungsgesetz gefolgerte.

Interessant erschienen nun wieder die Versuche, das Gleichgewicht von der anderen Seite herzustellen, derart, dafs zu Cadmiumsalzen Ammoniak gesetzt wurde. Es handelte sich darum, festzustellen, ob hier, analog wie bei den Zinkverbindungen, die Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes zu einer einfachen Beziehung so lange führen, wie die Cadmiumsalzkonzentration geringer wie die Ammoniakkonzentration der zusammengegossenen Lösungen ist, dafs dagegen, sobald die letztere die erstere übersteigt, infolge der Bildung komplexer Cadmium-Ammoniakionen die Konstante ihren Wert ändert.

Die Gleichgewichte, die durch Zusammengiefsen von Cadmiumsalzlösungen und Ammoniaklösungen dargestellt werden, stellen sich schneller wie die umgekehrten ein, so dafs das Gleichgewichtssystem bereits nach zwei Tagen bei Zimmertemperatur erreicht ist. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist, wie früher abgeleitet, $\frac{[Cd^{\cdot\cdot}][NH_3]^2}{[NH_4^{\cdot}]^2}$. Die Bestimmung und Berechnung der Gleichgewichte ist dieselbe wie bei den analogen Zinkgleichgewichten.

Cadmiumsulfat

Ausgangsflüssigkeit in Normalitäten:	Gleichgewicht	Konstante
	0.23 NH_3	
0.685 $\frac{CdSO_4}{2}$	0.4235 $\frac{CdSO_4}{2}$	$3.5 \cdot 10^{-1}$
0.4815 NH_3	0.2515 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
	0.143 NH_3	
0.457 $\frac{Cd(SO_4)}{2}$	0.279 $\frac{CdSO_4}{2}$	$2 \cdot 10^{-1}$
0.321 NH_3	0.178 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
	0.531 NH_3	
0.457 $\frac{CdSO_4}{2}$	0.346 $\frac{CdSO_4}{2}$	7.9
0.642 NH_3	0.111 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	

Cadmiumnitrat		
0.607 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	0.17 NH_3	
	0.45 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	$5.8 \cdot 10^{-1}$
0.321 NH_3	0.15 NH_4NO_3	
	0.13 NH_3	
0.455 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	0.34 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$
0.24 NH_3	0.11 NH_4NO_3	
0.57 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	0.174 NH_3	
	0.383 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	$3.3 \cdot 10^{-1}$
0.361 NH_3	0.187 NH_4NO_3	
0.36 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	0.49 NH_3	
	0.272 $\frac{Cd(NO_3)_2}{2}$	8.4
0.578 NH_3	0.088 NH_4NO_3	

Ich glaube, diese Zahlen beweisen, dafs das für das Zink früher von mir Gesagte auf Cadmiumverbindungen übertragbar ist. Auffallen mufs es, dafs die hier berechneten Zahlen eine viel geringere Konstanz zeigen als die Zinkkonstanten. Es liegt diese Inkonstanz zweifellos begründet in den von mir anfangs angegebenen Eigenschaften der Cadmiumverbindungen.

Eine aus diesen Zahlen berechnete Löslichkeit des Cadmiumhydroxyds kann daher auch nur einen wenig sicheren Wert ergeben; die Löslichkeit ist nach der Gleichung

$$c = \sqrt[3]{[Cd^{\cdot\cdot}]\left(\frac{K_1[NH_3]}{2[NH_4^{\cdot}]}\right)^2}$$

$2.6 \cdot 10^{-4}$, während Bodländer[1] $3.5 \cdot 10^{-5}$ aus den Zersetzungsspannungen berechnet.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 66.

Breslau, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1900.

Über Kupferkarbonat.

Von

Max Gröger.

Die durch Fällung aus Kupfersalzlösungen mit Alkalikarbonaten entstehenden Kupferkarbonate enthalten nach den Angaben der Litteratur, abgesehen von dem wechselnden Gehalt an Wasser und Alkali, an 2 Mol. Kupferoxyd stets 1 Mol. Kohlensäureanhydrid gebunden, nur Kühn[1] giebt an, durch Anwendung von Natriumkarbonat und Kupfersalzen in verschiedenen Mengenverhältnissen und verschieden hoher Temperatur eine ganze Reihe von basischen Kupferkarbonaten erhalten zu haben, bei denen das Molekularverhältnis $CuO : CO_2$ von 6 : 1 abnimmt bis 5 : 3. Da Kühn nähere Angaben über die Darstellung dieser Verbindungen nicht macht und, wie es scheint, von ihm ein Gehalt der Niederschläge an Alkai- und etwaiger anderer basischer Salze unberücksichtigt geblieben ist, so schien mir eine neuerliche Prüfung dieser Verhältnisse wünschenswert.

Bei der Mehrzahl der zu diesem Zweck von mir ausgeführten Versuche wurden Normallösungen von normalem Natriumkarbonat, saurem Natriumkarbonat und Kupfersulfat (53 g Na_2CO_3, bez. 84.1 g $NaHCO_4$ und 124.9 g $CuSO_4.5H_2O$ in 1 Liter) verwendet. Wo in folgendem die Konzentration der Lösungen nicht näher bezeichnet ist, sind diese Normallösungen gemeint. Alle Fällungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Normales Natriumkarbonat und Kupfersulfat.

Zunächst wurde festgestellt, dafs die Niederschläge, die durch Eintropfen der Natriumkarbonatlösung in die Kupfersulfatlösung sich ausscheiden, alle basisches Kupfersulfat enthalten, selbst wenn erstere im Überschufs angewendet wird. Um dies zu vermeiden, wurde die Natriumkarbonatlösung durch einen Witt'schen Rührer

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **73**, 84.

kräftig durchgerührt und aus einer Hahnpipette die Kupfersulfatlösung langsam zutropfen gelassen. Sofort nach der Fällung wurden die Niederschläge vor der Saugpumpe filtriert, auf dem Filter mit reichlichen Mengen kalten Wassers, hierauf, um sie der Einwirkung des Wassers möglichst rasch zu entziehen, mit Alkohol gewaschen, abgesaugt, auf dem geöffneten Filter flach ausgebreitet und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen.

Zur Analyse wurde ungefähr 1 g der lufttrockenen Niederschläge im Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr im trockenen, kohlensäurefreien Luftstrome geglüht, das Wasser im Chlorkalciumrohr, das Kohlensäureanhydrid im Natronkalkrohre aufgefangen. Aus der salpetersauren Lösung des Glührückstandes wurde das Kupfer elektrolytisch gefällt. Die Differenz zwischen Glührückstand und Kupferoxyd (aus dem bestimmten Kupfer berechnet) ergab die Menge des im Glührückstande vorhandenen Natriumkarbonats.

Niederschlag (1) wurde aus 110, **Niederschlag** (2) aus 200, **Niederschlag** (3) aus 400 ccm Natriumkarbonatlösung durch 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt. Alle drei Niederschläge waren grünlichblau, voluminös, lufttrocken weifslichblau, sehr locker, amorph.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2CO_3
Es gab (1)	64.06	17.55	18.33	99.94	50.15	1.29
(2)	64.39	14.43	21.42	100.24	50.37	1.35
(3)	66.57	13.53	20.18	100.28	52.21	1.23.

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis

	CuO	: CO_2	: H_2O
für (1)	1	0.506	1.289
(2)	1	0.401	1.499
(3)	1	0.374	1.365.

Es ist ersichtlich, dafs die ausfallenden Karbonate um so basischer werden, je mehr bei der Fällung das Natriumkarbonat vorwaltet. Der Natriumgehalt der Niederschläge ist zu gering, als dafs er als wesentlicher Bestandteil derselben angenommen werden könnte; es ist vielmehr wahrscheinlich, dafs das Natriumkarbonat von den kolloïdalen Niederschlägen absorbiert gehalten wird. Völliges Auswaschen des Alkalis gelang nicht, ein allzulang andauerndes Waschen mufste auch wegen der später beschriebenen Änderungen, die die feuchten Niederschläge beim Aufbewahren erleiden, vermieden werden.

Um zu ermitteln, wie weit die Menge des Kohlensäurerestes in den Niederschlägen durch einen sehr grofsen Überschufs an

Natriumkarbonat herabgedrückt werden kann, wurden 200 ccm kalter, konzentrierter Sodalösung (3.4-normal) in oben beschriebener Weise mit 50 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, der blaue, klumpige **Niederschlag (4)** vor der Pumpe abgesaugt und andauernd mit derselben Lösung gewaschen. Die Filtration erfolgte sehr langsam, das klare Filtrat war auch noch am Schlusse der Operation blafsblau gefärbt. Hierauf wurde der Niederschlag wieder oftmals mit kaltem Wasser, sodann mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft trocknen gelassen.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2CO_3
Es gab (4)	68.56	9.41	22.11	100.08	51.59	4.00.

Daraus berechnet sich das Molekularverhältnis

	CuO	:	CO_2	:	H_2O
für (4)	1		0.264		1.512.

Da es sehr wahrscheinlich erschien, dafs bei noch längerer Einwirkung der Sodalösung der Niederschlag noch kohlensäureärmer wird, aber bei dem Auswaschen auf dem Filter wegen seiner kolloïdalen Beschaffenheit eine gleichmäfsige und rasche Durchtränkung mit der Lösung nicht zu erwarten war, so wurde bei einem nächsten Versuch der Niederschlag durch Dekantation gewaschen und nach jedesmaligem Abhebern des Gelösten durch den Witt'schen Rührer mit der Sodalösung kräftig durchgerührt. Die Lösung färbte sich auch nach oftmaliger Wiederholung dieser Operation immer wieder blau und der Niederschlag ging fast ganz in Lösung.

Niederschlag (5), aus 110 ccm Natriumkarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, blieb im bedeckten Becherglas mit der Mutterlauge stehen. Der anfänglich voluminöse blaue Niederschlag begann nach etwa 24 Stunden unter geringfügiger Kohlensäureentwickelung zusammen zu fallen und sich hellmalachitgrün zu färben.

Niederschlag (6) wurde aus 110 ccm Natriumkarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, sofort abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, abgesaugt und nafs im bedeckten Gefäfs aufbewahrt. Der voluminöse Brei war schon nach 24 Stunden in einen körnigen malachitgrünen Niederschlag und eine farblose, wenig Natriumhydrokarbonat enthaltende Lösung geschieden.

Niederschlag (7), aus 200 ccm Natriumkarbonatlösung durch 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, war gleich nach der Fällung blau, voluminös und setzte sich aus der Mutterlauge langsam ab,

erst nach 6 Tagen zeigten sich einzelne grüngefärbte, kugelig krystallinische Aggregate, die sich nach und nach vermehrten, bis nach 13 Tagen die blauen, voluminösen Teilchen ganz verschwunden waren. Die anfangs blau gefärbte Mutterlauge war farblos geworden.

Niederschlag (8), aus 110 ccm Kupfersulfatlösungdurch 100 ccm Natriumkarbonatlösung gefällt, anfangs grünlich blau, voluminös, entwickelte in Berührung mit der Mutterlauge langsam Kohlensäure, erst nach 5 Tagen zeigten sich einzelne grüne, krystallinische Stellen, nach 8 Tagen bildete der gröfste Teil des Niederschlages grüne, lockere, kugelschalige Absonderungen, die einen mit der Mutterlauge gefüllten Hohlraum einschlossen; erst nach 14 Tagen war der voluminöse Niederschlag ganz verschwunden.

Unter dem Mikroskop zeigten sich die Niederschläge aus lauter kleinen, kugeligen, durchsichtigen, grüngefärbten Körnchen zusammengesetzt; bei (7) waren die Körner bedeutend gröfser, als bei den übrigen. Nach fünfwöchentlichem Stehen mit der Mutterlauge wurden die Niederschläge abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach zweiwöchentlichem Trocknen an der Luft untersucht.

		Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2CO_3
Es gab	(5)	69.01	19.18	11.23	99.42	54.62	0.66
„	(6)	70.04	18.89	10.49	99.42	55.57	0.49
„	(7)	70,33	19.06	10.26	99.65	55.51	0.86.

Da die letzten Waschwässer frei von Natriumsalzen waren, so kann der Natriumgehalt der Niederschläge nur von in den Krystallen eingeschlossener Mutterlauge herrühren. Nimmt man an, dafs in (5) und (6) das Natrium ganz, in (7) zur Hälfte als $NaHCO_3$ enthalten ist und berücksichtigt man, dafs bei der Analyse auch das saure Natriumkarbonat Kohlendioxyd und Wasser abgiebt, so berechnet sich das Molekularverhältnis

	CuO	:	CO_2	:	H_2O
für (5)	1		0.500		0.718
„ (6)	1		0.490		0.661
„ (7)	1		0 495		0.652.

Die grobkörnigen Niederschiäge (6) und (7) entsprechen in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen dem von Struve [1] zuerst beschriebenen Salz $3(2CuO.CO_2.H_2O) + H_2O$. Der hellgrüne, feinkörnigere Niederschlag (5) ist wasserreicher. Beim Austrocknen im Wasserbadtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz

[1] *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **80,** 253.

bleibt bei allen ein Rückstand, dessen Wassergehalt um ein Geringes gröfser ist, als sich für Malachit, $Cu_2CO_3(OH)_2$, berechnet.

Niederschlag (8) enthält basisches Kupfersulfat und wenig Natriumsulfat. Die Schwefelsäure wurde durch Fällung der salzsauren Lösung des lufttrockenen Niederschlages mit Baryumchlorid bestimmt. Zur Bestimmung des Natriumsulfats wurde aus der salzsauren Lösung das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat eingedampft, mit wenig Schwefelsäure abgeraucht und das rückständige Natriumsulfat gewogen.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	SO_3	Na_2O
Es gab (8)	72.50	15.61	12.01	100.12	54.33	4.18	0.34.

0.34 Na_2O binden 0.44 SO_3, bleiben somit für das basische Kupfersulfat 3.74 SO_3. Nimmt man an, dafs dieses die von PICKERING[1] für die aus Kupfersulfatlösung mit ungenügenden Mengen Kaliumhydroxyd gefällten Niederschläge nachgewiesene Zusammensetzung $4CuO.SO_3.4H_2O$ besitzt, so binden 3.74 SO_3 14.88 CuO und 3.36 H_2O und es bleiben für das basische Kupferkarbonat in (8) 53.11 CuO, 15.61 CO_2 und 8.65 H_2O, entsprechend dem Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.531		0.719.

Niederschlag (9), durch Fällung von 200 ccm kaltgesättigter Natriumkarbonatlösung mit 50 ccm Kupfersulfatlösung erhalten, war blau, klumpig, setzte sich in der tiefblauen Lösung ziemlich rasch ab. Nach drei Tagen traten an einzelnen Stellen blaue Krystallkörner auf, die sich in den folgenden Tagen rasch vermehrten. Über jedem Krystallkorn bildete sich ein von der Mutterlauge erfüllter Hohlraum im amorphen Niederschlag. Nach zehn Tagen begann sich die geringe Menge des noch vorhandenen blauen voluminösen Niederschlages stellenweise dunkelbraun zu färben, nach drei Wochen waren nur mehr blaue Krystalle in noch dunkelblau gefärbter Mutterlauge und eine geringe Menge eines dunkelbraunen, lockeren Niederschlages vorhanden, bei noch längerem Aufbewahren trat keine Änderung mehr ein. Der braune Niederschlag liefs sich von den Krystallen mit der Mutterlauge abschlämmen. Die kleinen, aber gut entwickelten (anscheinend monoklinen) Krystalle, von der Farbe des Kupfervitriols, wurden durch Filtrierpapier von anhaftender Mutterlauge möglichst befreit und an der Luft trocknen gelassen. Sie erwiesen sich, auf oben angegebene Weise untersucht,

[1] *Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem.* **1883**, 396.

als das zuerst von Déville,[1] später von Stbuve[2] beschriebene Natriumkupferkarbonat $Na_2CO_3.CuCO_3.3H_2O$.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu
Berechnet	65.44	15.51	19.05	100.00	22.41
Gefunden	65.41	15.59	19.11	100.11	22.06.

Der mit der Mutterlauge abgeschlämmte braune Niederschlag wurde abfiltriert, zuerst mit kaltgesättigter Sodalösung, dann andauernd mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft trocknen gelassen. Seine Menge war sehr gering; er erwies sich sulfatfrei, aber alkali- und kohlensäurehaltig. Zur Analyse konnten nur 0.0771 g verwendet werden, sie ergab:

Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2CO_3
84.8	4.5	11.9	101.2.	65.5	2.9,

daraus das Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.099		0.641.

Es ist wegen der durch die geringe Menge der angewandten Substanz bedingten Ungenauigkeit der Analyse fraglich, ob dies einer einheitlichen Verbindung $10CuO.CO_2.6H_2O$ entspricht, oder ob hier nur ein Gemenge von braunschwarzem Kupferoxydhydrat mit Natrium- und Kupferkarbonat vorliegt. Deville[3] erwähnt, dafs bei der Einwirkung von Natriumkarbonat auf basisches Kupferkarbonat ein Teil davon in ein braunes Pulver von der Zusammensetzung $8CuO.CO_2.5H_2O$ sich verwandelt, wie aber diese Verbindung, die vermutlich mit der obigen identisch ist, isoliert wurde, ist nicht angegeben.

Saures Natriumkarbonat und Kupfersulfat.

Auch hier wurden die frisch gefällten Niederschläge abfiltriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft trocknen gelassen.

Niederschlag (10), durch Fällung von 110 ccm Natriumhydrokarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung erhalten, war frisch gefällt flockig, grünlichblau, lufttrocken grünlichweifsblau, sehr locker, amorph.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2O	SO_3
Es gab (10)	60.59	20.67	19.22	100.48	46.78	1.08	0.39.

[1] *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **80.** 251.
[2] *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **80.** 253.
[3] l. c.

Der geringe Gehalt an Natrium (welches als Na_2SO_4 gewogen wurde) macht es auch hier wahrscheinlich, dafs dieses kein wesentlicher Bestandteil des Niederschlages, sondern teils als $NaHCO_3$, teils als Na_2SO_4 von dem amorphen Kupferkarbonat absorbiert gehalten wird. 0.39 SO_3 binden 0.30 Na_2O, bleiben also 0.78 Na_2O, welche 0.22 H_2O und 1.11 CO_2 binden. Bei der Analyse wird ersteres ganz, letzteres zur Hälfte mitbestimmt. Es bleiben also für das Kupferkarbonat Cu 46.78, CO_2 20.12, H_2O 19.00, entsprechend dem Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.622		1.432.

Die hier und früher schon bei (5) und (6) gemachte Annahme, dafs das Natrium ganz in Form des sauren Karbonats zugegen, ist für die lufttrockenen Niederschläge wohl nicht genau richtig, weil feuchtes Natriumhydrokarbonat beim Austrocknen etwas Kohlendioxyd verliert; bei Berücksichtigung dieses Umstandes würde der Kohlensäuregehalt des Kupferkarbonats noch ein wenig höher anzunehmen sein.

Niederschlag (11) wurde ebenso dargestellt wie (10), aber über Schwefelsäure ausgetrocknet. Er verhielt sich dabei wie ein Kolloïd, gab das Wasser anfangs rasch, dann immer langsamer und langsamer ab, ohne dabei sein Aussehen zu verändern. Der Niederschlag (1.2924 g) wurde täglich gewogen; erst nach vier Wochen betrug der Gewichtsverlust nur mehr 0.0001 g im Tag. Der gesamte Gewichtsverlust nach fünf Wochen war 7.76% vom Gewicht der lufttrockenen Substanz.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2O	SO_3
Dann gab (11)	65.65	22.41	12.42	100.48	50.71	1.16	0.42.

Wird die Berechnung der Analyse auf dieselbe Weise, wie bei (10) ausgeführt, so bleiben für das Kupferkarbonat Cu 50.71, CO_2 21.82 und H_2O 12.18, entsprechend dem Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.623		0.845.

Wird der schwefelsäuretrockene Niederschlag noch weiter im Wasserbadtrockenschrank ausgetrocknet, so färbt er sich grüner und verliert neben Wasser auch eine kleine Menge Kohlendioxyd. Nach eingetretener Gewichtskonstanz war das Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.611		0.639.

Die Zusammensetzung des schwefelsäuretrockenen Niederschlages läfst sich durch die Formel $8CuO.5CO_2.7H_2O$ ausdrücken. Das

aus saurem Natriumkarbonat gefällte Kupferkarbonat ist also kohlensäurereicher, als das auf gleiche Art aus normalem Natriumkarbonat dargestellte. H. Rose's [1] Angabe, dafs es die Zusammensetzung des Malachits besitze, kann ich nicht bestätigen; vermutlich wurde von Rose das Salz erst nach dem Krystallinischwerden und Trocknen bei höherer Temperatur untersucht.

Da es nicht unwahrscheinlich ist, dafs bei der Fällung vorübergehend zuerst normales Kupferkarbonat entsteht, welches unter Kohlensäureverlust in obige Verbindung übergeht, so wurde versucht, durch Erhöhung des Überschusses an Natriumhydrokarbonat und Erniedrigung der Temperatur noch kohlensäurereicheren Niederschläge darzustellen.

Niederschlag (12). In 100 ccm Natriumhydrokarbonatlösung von 10° wurden unter Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes 50 ccm Kupfersulfatlösung eingetropft, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser von derselben Temperatur, dann mit Alkohol gewaschen und an kalter Luft trocknen gelassen.

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2CO_3
Es gab (12)	60.81	20.22	18.96	99.99	45.55	3.81.

Ist im Niederschlag Natrium als saures Karbonat absorbiert, so entsprechen 3.81 Na_2CO_3, 1.58 CO_2 und 0.65 H_2O, welche in Abzug zu bringen sind, bleibt also für das Kupferkarbonat Cu 45.55, CO_2 18.64 und H_2O 18.31, entsprechend dem Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.591		1.420.

Niederschlag (13), ebenso dargestellt wie (12), aber, um zu ermitteln, ob nicht schon beim Austrocknen an der Luft Kohlensäureanhydrid abgegeben wird, sofort nach dem Auswaschen analysiert. Der Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das entweichende Kohlendioxyd im Natronkalkrohr aufgefangen, in einem Teil der Lösung das Kupfer elektrolytisch, in einem anderen Teil, nach Ausfällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff, Natrium als Sulfat bestimmt. Auf die Gesamtlösung umgerechnet, wurde gefunden:

Cu	0.6890 g
CO_2	0.3432 „
Na_2SO_4	0.0820 „

Ist das Natrium im Niederschlag als $NaHCO_3$ enthalten, so sind

[1] *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **80.** 236.

von der gesamten Menge Kohlendioxyd 0.0508 g in Abzug zu bringen und es ergiebt sich für das Kupferkarbonat das Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2
1		0.614.

Ein Kohlensäureverlust findet also beim Austrocknen bei niedriger Temperatur nicht statt. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung der Niederschläge (12) und (13) mit (11) scheint aber hervorzugehen, dafs trotz des Durchleitens von Kohlendioxyd durch die Lösung ein gröfserer Überschufs von Natriumhydrokarbonat den Kohlensäuregehalt des Kupferkarbonats etwas herabdrückt. Deshalb wurde

Niederschlag (14) dargestellt durch Eintropfen von 50 ccm Natriumhydrokarbonatlösung in 100 ccm Kupfersulfatlösung unter kräftigem Rühren. Filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet, gab derselbe bei der Analyse

Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2O	SO_3
66.15	10.94	23.15	100.24	47.14	0.14	7.02.

Nimmt man an, dafs Na_2O als Sulfat absorbiert und der noch bleibende Rest von SO_3 wieder als $4CuO.SO_3.4H_2O$ im Niederschlag vorhanden ist, so berechnet sich für (14) die Zusammensetzung

Natriumsulfat	0.32
basisches Kupfersulfat	41.46 (darin CuO 27.22, SO_3 6.84, H_2O 7.40)
basisches Kupferkarbonat	58.46 (darin CuO 31.77, CO_2 10.94, H_2O 15.75)

und für letzteres das Molekularverhältnis

CuO	:	CO_2	:	H_2O
1		0.623		2.193,

übereinstimmend mit dem für (11) gefundenen. Der Wassergehalt ist gröfser, weil (14) nur kurze Zeit an der Luft zum Trocknen gestanden hatte.

Nun wurden die Veränderungen, welche die aus saurem Natriumkarbonat gefällten Niederschläge beim Stehen mit der Mutterlauge erleiden, untersucht.

Niederschlag (15), aus 110 ccm Natriumhydrokarbonatlösung mit 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, war in Berührung mit der Mutterlauge noch nach 24 Stunden flockig, weifslichgrünblau; erst nach 36 Stunden begann er unter schwacher Kohlensäureentwickelung zusammenzusinken, krystallinisch zu werden und sich hell malachitgrün zu färben.

Niederschlag (16), ebenso dargestellt wie (15), nur abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, nafs im verschlossenen Gefäfs aufbewahrt, zeigte nach 12 Stunden grüne krystallinische Ausschei-

dungen, nach 24 Stunden war der Brei schon gröfstenteils in einen feinkörnigen malachitgrünen Niederschlag und eine wässerige Lösung von wenig Natriumhydrokarbonat zerfallen.

Niederschlag (17), aus 200 ccm Natriumhydrokarbonatlösung durch 100 ccm Kupfersulfatlösung gefällt, anfangs voluminös, grünlichweifsblau, war in Berührung mit der Mutterlauge schon nach 12 Stunden grün gefärbt, zusammengesunken und krystallinisch geworden.

Niederschlag (18), aus 100 ccm Kupfersulfatlösung durch 110 ccm Natriumhydrokarbonatlösung gefällt, war schon nach 24 stündigem Stehen mit der Mutterlauge hellgrün und krystallinisch geworden.

Unter dem Mikroskop erschienen die krystallinisch gewordenen Niederschläge als ein Haufwerk durchsichtiger, grüner, kugeliger Körnchen. Nach zweiwöchentlichem Stehen mit der Mutterlauge wurden alle Niederschläge abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und eine Woche lang, auf Filtrierpapier ausgebreitet, an der Luft trocknen gelassen. Die Analyse der lufttrockenen Niederschläge gab

	Glührückstand	CO_2	H_2O	Summe	Cu	Na_2CO_3	Na_2SO_4
für (15)	68.96	19.69	11.24	99.89	54.41	0.87	Spur
„ (16)	68.71	19.87	11.45	100.03	54.40	0.62	—
„ (17)	69.15	19.79	10.97	99.91	54.95	0.38	—
„ (18)	68.97	19.59	11.33	99.89	54.47	0.65	0.19.

Nach Abzug der dem gefundenen Natriumkarbonat äquivalenten Mengen Kohlendioxyd und Wasser berechnet sich daraus das Molekularverhältnis

	CuO	:	CO_2	:	H_2O
für (15)	1		0.513		0.718
„ (16)	1		0.521		0.734
„ (17)	1		0.516		0.702
„ (18)	1		0.512		0.728.

Die Abweichung dieses Verhältnisses von dem zu erwartenden 1:0.500:0.667, welches für die von STRUVE beschriebene Verbindung gilt, ist zu grofs, als dafs man sie unvermeidlichen Analysenfehlern zuschreiben dürfte. Berücksichtigt man, dafs auch hier die bei der Berechnung gemachte Voraussetzung, dafs in den Niederschlägen Natrium als saures Karbonat vorhanden ist, nicht ganz richtig sein wird, weil dieses beim Eintrocknen an der Luft etwas Kohlendioxyd abgiebt, so würde der Kohlensäuregehalt der Niederschläge noch ein wenig gröfser anzunehmen sein. Es bleibt sonach nur die An-

nahme, dafs das amorphe, wasser- und kohlensäurereichere Kupferkarbonat $8CuO.5CO_2.7H_2O$ der Umwandlung in $6CuO.3CO_2.4H_2O$ zwar zustrebt, sie aber in zwei Wochen noch nicht völlig erreicht. In Niederschlag (16), der die gröfste Abweichung zeigt, waren nach dieser Zeit in der That neben den malachitgrünen Körnern noch mit freiem Auge lockere, hellgrünlichblaue Teile zu unterscheiden. Auch die Austrocknung im Wasserbadtrockenschrank bestätigt dieses Verhalten, der Wassergehalt der Trockenrückstände ist durchwegs um ein Geringes gröfser (0.54—0.61 statt 0.5 Mol.), als der dem Malachit $2CuO.CO_2.H_2O$ entsprechende.

Fafst man die Ergebnisse vorstehender Untersuchung zusammen, so findet man:

1. Die grünlichblauen Niederschläge, welche bei der Fällung einer Lösung von normalem Natriumkarbonat mit Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, sind kolloïdal und halten mehr oder weniger Natriumkarbonat absorbiert; bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Lösungen ist im Kupferkarbonat das Molekularverhältnis $CuO:CO_2 = 2:1$, mit zunehmendem Überschufs an Natriumkarbonat werden die Niederschläge kohlensäureärmer; ist Kupfersulfat im Überschufs, so mengt sich dem Kupferkarbonat basisches Kupfersulfat bei. Der Wassergehalt der Niederschläge ist, wie bei allen Kolloïden, ein wechselnder.

2. Bleiben diese amorphen Niederschläge mit der Mutterlauge, aus der sie sich abgeschieden, stehen, so werden sie krystallinisch und gehen in das malachitgrüne, körnige Karbonat $6CuO.3CO_2.4H_2O$ über; je mehr in der Mutterlauge das normale Natriumkarbonat vorwaltet, desto langsamer erfolgt dieser Übergang, desto grobkörniger aber und dunkler grün wird das Kupferkarbonat. Ist ein sehr grofser Überschufs an normalem Natriumkarbonat in konzentrierter Lösung vorhanden, so verwandelt sich der ursprünglich amorphe Niederschlag gröfstenteils in blaue Krystalle von Natriumkupferkarbonat, $Na_2CO_3.CuCO_3.3H_2O$, unter Abscheidung einer geringen Menge dunkelbrauner Flocken eines sehr basischen Kupferkarbonats.

3. Der flockige, hellgrünlichblaue Niederschlag, der aus saurem Natriumkarbonat durch Kupfersulfat bei niedriger Temperatur fällt, ist gleichfalls kolloïdal und enthält Natriumhydrokarbonat absorbiert. Im frischgefällten Niederschlag ist das Molekularverhältnis $CuO:CO_2 = 8:5$ und bleibt beim Austrocknen bei niedriger Temperatur unverändert. Das schwefelsäuretrockene Kupferkarbonat hat die

Zusammensetzung $8CuO.5CO_2.7H_2O$. Ist bei der Fällung Kupfersulfat im Überschufs, so mengt sich diesem Kupferkarbonat basisches Kupfersulfat bei.

4. Beim Stehen mit der Mutterlauge geht der aus saurem Natriumkarbonat gefällte amorphe Niederschlag unter allmählichem Kohlensäureverlust in das krystallinische, feinkörnige, hellmalachitgrüne Kupferkarbonat $6CuO.3CO_2.4H_2O$ über. Ein Überschufs von Natriumhydrokarbonat in der Mutterlauge beschleunigt den Übergang.

Wien, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1900.

Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Natrolith, Skolecit, Prehnit und Pectolith.

Von

F. W. Clarke und George Steiger.[1]

In unserer letzten Mitteilung über die Ammoniumchloridreaktion[2] zeigten wir, dafs Analcim und Leucit beim Erhitzen mit Salmiak auf 350° im zugeschmolzenen Rohr beide das gleiche Produkt gäben, nämlich Ammoniumleucit $NH_4AlSi_2O_6$. Wir führten weiter aus, dafs diese Reaktion nicht auf die genannten beiden Mineralien beschränkt wäre, dafs ihr vielmehr ziemlich allgemeine Geltung zukäme und dafs man bei anderen Mineralspezies analoge Resultate erhalten könne. Wir haben jezt die betreffenden Daten für vier weitere Mineralien und diese zeigen so weitgehende Differenzen, dafs dadurch die Anwendbarkeit dieser Methode für die Erforschung des chemischen Charakters von Silikaten gut illustriert wird. Drei von den neuerdings untersuchten Mineralspezies wurden früher von dem einen von uns als analog in ihrer Struktur betrachtet, unter der Voraussetzung, dafs ihr Wasser ganz oder zum Teil als Konstitutionswasser betrachtet werden kann; die angenommenen Formeln waren die folgenden:

Skolecit	$Al_2(SiO_4)_3CaH_4.H_2O$.
Natrolith	$Al_2(SiO_4)_3Na_2H_4$.
Prehnit	$Al_2(SiO_4)_3Ca_2H_2$.

Zwei von diesen Formeln müssen jetzt wegen der neuen experimentellen Ergebnisse fallen gelassen werden; zunächst aber sollen die drei Mineralspezies einzeln in ihrem Verhalten charakterisiert werden.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Z. anorg. Chem.* **23**, 135.

Natrolith.

In unserer früheren Mitteilung berichteten wir über einen vorläufigen Versuch mit unreinem, gelblichem Natrolith von Aussig in Böhmen. Aus diesem konnten nach dem Erhitzen mit Ammonchlorid im zugeschmolzenen Rohr beim Auslaugen mit Wasser 17.56% Natron extrahiert werden und im Rückstand fanden sich 8.29% Ammoniak. Natrolith war also ein geeignetes Mineral für die weitere Untersuchung und unsere Erwartungen bezüglich desselben haben sich völlig bestätigt.

Das Material für unsere neueren Versuche kam von der wohlbekannten Fundstätte Bergen Hill, New Jersey, und bestand aus einer Masse feiner, dicht verflochtener Nadeln. Ein Teil der gleichförmig gepulverten Masse wurde analysirt, und zwar mit fraktionierter Bestimmung des Wassers; ein Teil wurde für die Versuche im zugeschmolzenen Rohr benutzt, genau wie bei den Untersuchungen über Analcim und Leucit. Drei Versuche wurden gemacht, wobei jedesmal der Natrolith im Achatmörser mit seinem vierfachen Gewicht an trockenem Ammonchlorid zusammengerieben und dann im zugeschmolzenen Rohr auf 350° erhitzt wurde. Sogar während des Verreibens trat schon in geringem Umfange Reaktion ein, und das Gemisch gab einen deutlichen Ammoniakgeruch. Ebenso trat bei Pectolith dieser Ammoniakgeruch auf. Die Ergebnisse der Versuche lassen sich folgendermafsen zusammenfassen:

A. Erhitzungsdauer 11 Stunden. Beim Auslaugen wurden 14.89% Natron und 1.20% Kalk extrahiert. Im Rückstand wurden 9.26% Ammoniak gefunden.

B. Erhitzungsdauer 9 Stunden; die Auslaugeflüssigkeit wurde nicht geprüft; im Rückstand waren 9.26% Ammoniak. Die vollständige Analyse des Rückstandes ist weiter unten aufgeführt.

C. Erhitzungsdauer 3 Stunden. 14.09% Natron nnd 0.20% Kalk wurden extrahiert. Der Rückstand enthielt 8.87% Ammoniak. Die Erhitzungsdauer war bei diesem Versuche relativ kurz bemessen, um zu erfahren, ob sie mit Vorteil verkleinert werden könnte. Offenbar aber war die Reaktion weniger vollständig, als bei den Versuchen A und B.

In der folgenden Tabelle ist zuerst die Analyse des Natroliths selbst und dann die Analyse des Auslaugerückstandes von Versuch B aufgeführt. Bei dem letzteren Material fanden wir 0.86% in Sodalösung lösliche Kieselsäure und die zurückgebliebene Menge Natron und Kalk entsprach 4.61% des ursprünglichen Materials.

Zieht man diese Verunreinigungen und 0.42% hygroskopisches Wasser ab, und berechnet dann den Rest wieder auf 100%, so erhält man die „reduzierte“ Zusammensetzung des Rückstandes. In der letzten Kolumne ist die berechnete Zusammensetzung eines wasserfreien Ammoniumnatroliths angegeben von der Zusammensetzung $(NH_4)_2Al_2Si_3O_{10}$. Diese Verbindung ist offenbar in einer Menge von über 94% des ausgelaugten Rückstandes gebildet worden. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und sogar den nicht reduzierten Analysenresultaten ist vollkommen über diesen Punkt entscheidend.

	Natrolith.	Rückstand		Berechnet für $(NH_4)_2Al_2Si_3O_{10}$
	Gefunden	Gefunden	Reduzierte Zahlen	
SiO_2	46.62	53.71	53.86	54.06
Al_2O_3	26.04	29.94	30.52	30.43
CaO	1.48	0.34	—	—
K_2O	—	—	—	—
Na_2O	15.67	0.37	—	—
NH_3	—	9.26	9.85	10.14
H_2O bei 100° .	0.39	0.42	—	—
H_2O oberhalb 100°	10.18	5.94	5.77	5.37
Total	100.38	99.98	100.00	100.00

Es mag nicht überflüssig sein, zu bemerken, dafs das in den letzten zwei Kolumnen aufgeführte Wasser die Differenz zwischen „Ammoniak“ und dem hypothetischen Ammoniumoxyd, welches das Natron ersetzt, darstellt.

Es sind noch zwei weitere Versuche mit Natrolith zu erwähnen. Einmal wurde das frische Mineral 15 Minuten lang mit einer 25%igen Sodalösung gekocht, wobei sich 0.72% Kieselsäure lösten; eine gleiche Behandlung des geglühten Natroliths entzog dem Mineral 0.62% SiO_2; demnach wird also beim Glühen keine Kieselsäure abgespalten. — Ammoniumnatrolith gab vor dem Erhitzen 0.85% lösliche Kieselsäure ab und nach dem Erhitzen 0.86%. Auch hier ist also keine Abspaltung von Kieselsäure eingetreten, und in der That war auch bei der Einwirkung von Ammonchlorid auf Natrolith keine Kieselsäure freigemacht. Eine einfache direkte Substitution des Natriums durch Ammonium hatte stattgefunden.

Skolecit.

Mit Rücksicht auf die wohlbekannte Analogie zwischen Natrolith und Skolecit schien dieses letztere Mineral besonders der Prüfung wert zu sein. Die Probe, die uns zur Verfügung stand, war eine Masse von dicken, radial angeordneten Nadeln, die der eine von uns in Whale Cove, auf der Insel Grand Manan, Neu-Braunschweig, gesammelt hatte. An dieser Stelle ist bisher — soviel wir wissen — Skolecit noch nicht gefunden worden und auch aus diesem Grunde verdient das Material einige Aufmerksamkeit.

Drei Versuche im zugeschmolzenen Rohre wurden ausgeführt, im wesentlichen wie beim Natrolith, und zwar mit den folgenden Resultaten.

A. Erhitzungsdauer 10 Stunden bei 350°. 13.74% Kalk und 0.35% Natron wurden extrahiert. Der Rückstand enthielt 8.78% Ammoniak.

B. Erhitzungsdauer 10 Stunden bei 370°. Extrahiert wurden 12.97% Kalk und 0.22% Natron. 8.48% Ammoniak waren im Rückstand. Wegen der besonders hohen Temperatur bei diesem Versuch hatte eine geringe Umwandlung des veränderten Materiales stattgefunden.

C. Erhitzungsdauer 5 Stunden bei 340—350°. Die herausgelaugte Materie wurde nicht untersucht. Im Rückstand waren 8.91% Ammoniak.

Die Analysen des Skolecits und der Rückstände B und C sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die weniger vollständige Umwandlung von B ist ersichtlich.

	Skolecit	Rückstand	
		B	C
SiO_2	45.86	53.39	53.69
Al_2O_3	25.78	30.51	30.50
CaO	13.92	0.62	0.42
Na_2O	0.41	Nicht bestimmt	0.29
NH_3	—	8.48	8.91
H_2O bei 100° . .	0.40	0.74	0.12
H_2O über 100° .	13.65	6.28	6.52
Total	100.02	100.02	100.45

Das Reaktionsprodukt ist hier offenbar dasselbe wie beim Natrolith und hieraus ergiebt sich sofort die Identität im Typus der beiden Mineralspezies. Diese Auffassung wird weiterhin bestätigt

durch einen Versuch über die Löslichkeit der Kieselsäure. Der frische Skolecit verliert 0.36 % Kieselsäure an Sodalösung und das geglühte Mineral gab 0.50 % ab. Also auch in dieser Beziehung zeigen Natrolith und Skolecit ein analoges Verhalten.

An den beiden Mineralien wurden fraktionierte Wasserbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, deren Resultate — ausgedrückt in Prozenten der ursprünglichen Mineralsubstanz — in der folgenden Tabelle enthalten sind.

Temperatur	Wasserverlust	
	Natrolith	Skolecit
100°	0.39	0.40
180°	0.40	0.52
250°	0.37	4.76
350°	8.51	0.55
Beginnende Rotglut .	0.72	7.72
Volle Rotglut . . .	0.12	0.04
Über dem Gebläse .	0.06	0.06
Total	10.57	14.05

Skolecit enthält 1 Molekül Wasser mehr als Natrolith und diese Menge — ein Drittel des gesamten Wassergehaltes — scheint bei niedrigerer Temperatur zu entweichen, als die beiden anderen Moleküle Wasser. Sonst weichen die beiden Versuchsreihen nicht weit von einander ab und sie zeigen, dafs in beiden Fällen das Wasser nicht Konstitutionswasser ist. Der gleiche Schlufs ist zu ziehen aus der Existenz der wasserfreien Ammoniumverbindung, so dafs also die drei Formeln sich folgendermafsen gestalten:

Skolecit . . . . . $CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$,
Natrolith . . . . . $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$,
Ammoniumnatrolith . . $(NH_4)_2Al_2Si_3O_{10}$.

Der Parallelismus ist vollständig, und alle drei Verbindungen sind Salze einer Säure $H_8Si_3O_{10}$, welche wahrscheinlich Orthotrikieselsäure, $Si_3O_2(OH)_8$, ist. Das zweite Anhydrid dieser Säure, $H_4Si_3O_8$, würde die gewöhnliche Trikieselsäure des Orthoklases und Albits sein — eine sicherlich naheliegende Beziehung. Wir wollen indessen die Frage der chemischen Struktur in dieser Mitteilung nicht näher erörtern, aber wir werden darauf später noch einmal ausführlich zurückkommen. Indessen ist es klar, dafs die Orthosilikatformel für Natrolith und Skolecit verworfen werden mufs.

Prehnit.

Der zur Untersuchung verwendete Prehnit war eine ältere Probe von Paterson, New Jersey. Die Analyse, sowie die fraktionierte Wasserbestimmung sind in der folgenden Tabelle enthalten.

	Analyse	Wasserbestimmung	
SiO_2 . . .	42.31	Bei 100°	0.21
Al_2O_3 . .	19.95	„ 180°	0.18
Fe_2O_3 . .	6.20	„ 250°	0.10
FeO . . .	—	„ 350°	0.11
CaO . . .	26.63	Beginnende Rotglut .	0.28
H_2O . . .	5.02	Volle Rotglut . . .	4.05
		Über dem Gebläse .	0.09
Total	100.11		5.02

Von Sodalösung wurden 0.38% Kieselsäure aus dem frischen Mineral aufgelöst. Der geglühte Prehnit gab 1.22% Kieselsäure an Sodalösung ab; es wird also durch das Erhitzen eine sehr geringe Menge Kieselsäure frei gemacht.

Über die Einwirkung von Ammoniumchlorid wurden zwei Versuche ausgeführt, und zwar mit den folgenden Resultaten.

A. Erhitzungsdauer 8 Stunden. Beim Auslaugen mit Wasser gingen 1.31% Kalk und 0.17% Aluminiumoxyd in Lösung.

B. Erhitzungsdauer 12 Stunden. 1.41% Kalk wurden extrahiert und in dem ausgewaschenen Rückstand befanden sich 0.22% Ammoniak.

Prehnit weicht also in seinem Verhalten zu Ammonchlorid von Natrolith und Skolecit beträchtlich ab. Es findet — sogar beim längeren Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 350° — nur eine sehr geringe Einwirkung statt und es wird fast kein Ammoniak absorbiert. Das Wasser ist fester gebunden als in den beiden anderen Mineralien und man kann es fast mit Sicherheit als Konstitutionswasser betrachten. Die Orthosilikatformel für Prehnit wird durch diese Resultate in keiner Weise berührt und sie kann als ziemlich wahrscheinlich gelten. Zwischen Prehnit einerseits und Natrolith und Skolecit andererseits besteht bezüglich ihrer chemischen Struktur keinerlei Beziehung.

Pectolith.

In der ersten Mitteilung über den vorliegenden Gegenstand[1] beschrieben wir eine Anzahl Versuche über den Pectolith, durch die wir nachwiesen, dafs derselbe fast ohne Zweifel ein Metasilikat sei; hierbei war aber die Einwirkung von Ammonchlorid nicht berücksichtigt, welche bereits von SCHNEIDER und CLARKE studiert worden war.[2] In diesen Versuchen mit Pectolith von Bergen Hill, dessen Zusammensetzung sich unseren Proben sehr näherte, wurden durch dreimaliges Erhitzen mit Ammonchlorid im offenen Tiegel 20.50% Kalk, 6.95% Natron und 0.54% Manganoxyd entfernt, d. h. also etwa zwei Drittel der gesamten vorhandenen Basenmenge. In unserer letzten Mitteilung berichteten wir über einen Vorversuch im zugeschmolzenen Rohr, bei dem wir fanden, dafs 20.72% Kalk und 6.46% Natron entfernt wurden, während 1.44% Ammoniak im Rückstand blieben. Auch hier sind wieder annähernd zwei Drittel der vorhandenen Basen durch die Einwirkung des Ammonchlorids in Chlorid verwandelt worden. Man erhielt also bei Anwendung des offenen Tiegels und des zugeschmolzenen Rohres im wesentlichen das gleiche Resultat, wenngleich von SCHNEIDER und CLARKE das Zurückbleiben von Ammoniak im Rückstand nicht bemerkt wurde.

Um weitere Aufklärung über das Verhalten des Pectoliths zu erhalten, setzten wir unsere Versuche im zugeschmolzenen Rohr fort, wobei wir sehr variable Resultate erhielten. — Die Erhitzung erfolgte immer auf 350° und der benutzte Pectolith entstammte der gleichen Probe von Bergen Hill, wie der bei den früheren Versuchen. Unsere Versuchsdaten sind die folgenden, wobei wir den bereits beschriebenen Vorversuch nochmals aufführen, um den Vergleich zu erleichtern.

A. Erhitzungsdauer 6 Stunden. Beim Auslaugen wurden 20.72% Kalk, 6.46% Natron und 0.11% Aluminiumoxyd gelöst. Der Rückstand enthielt 1.44% Ammoniak.

B. Erhitzungsdauer 6 Stunden. 20.10% Kalk und 5.80% Natron wurden extrahiert; 1.45% Ammoniak blieben im Rückstand. Der letzte wurde auch durch Kochen (Dauer 15 Minuten) mit einer 25%igen Sodalösung auf lösliche Kieselsäure geprüft: es fanden sich 43.38%.

---

[1] *Amer. Journ. Sc.* (*Sill.*), Oktober (1899).

[2] *Bull. U. St. Geol. Survey* **No. 113, p. 34.**

C. Erhitzungsdauer 6 Stunden. Die Lösung wurde nicht untersucht. Der Rückstand enthielt 2.23% Ammoniak und 61.79% lösliche Kieselsäure. Die vollständige Analyse des Rückstandes ist weiter unten aufgeführt.

D. Erhitzungsdauer 10 Stunden. Der Pectolith wurde stark zersetzt und beim Auslaugen mit Wasser gingen die folgenden Stoffe in der angegebenen Menge (in Prozenten) in Lösung:

SiO_2	5.43 %
Al_2O_3	0.22 „
CaO	28.20 „
MnO	0.23 „
Na_2O	8.29 „

Der beim Auslaugen verbleibende Rückstand enthielt 39.63% lösliche Kieselsäure; Ammoniak wurde nicht bestimmt.

Diese Resultate sind so unregelmäfsig, dafs sie bestimmte Schlüsse kaum zulassen. A und B stimmen ziemlich gut mit einander überein und ebenso sind sie in Übereinstimmung mit der Untersuchung von Schneider und Clarke. C enthält mehr Ammoniak, weicht aber sehr bedeutend von B ab in Bezug auf die im Rückstand vorhandene Menge löslicher Kieselsäure. Bei D, wo eine längere Erhitzung stattgefunden hatte, wurde eine weitergehende Reaktion als in allen anderen Fällen beobachtet.

Eine Ammoniumverbindung wird jedenfalls bei der Reaktion gebildet; doch ist es nicht möglich, auf Grund des bisher vorhandenen Versuchsmaterials ihre genaue Beschaffenheit festzustellen. Einige Folgerungen können aus den Zahlen der folgenden Tabelle

	Pectolith	Rückstand		Verhältnisse
		Gefunden	Reduzierte Werte	
SiO_2	53.34	75.98	37.74	0.629
Al_2O_3	0.33	0.08	0.19	0.002
CaO	33.23	9.56	25.43	0.454
MnO	0.45	0.24	0.63	0.009
Na_2O	9.11	1.84	4.89	0,079
NH_3	—	2.23	5.93	0.349
H_2O bei 100° . . .	0.27	1.18	—	—
H_2O oberhalb 100° .	2.70	9.47	25.19	1.399
CO_2	0.67	—	—	—
Total	100.10	100.58	100.00	

gezogen werden, in der zuerst nochmals die vollständige Analyse des Pectoliths aus der früheren Mitteilung aufgeführt ist; an zweiter Stelle steht die Analyse des unlöslichen Rückstandes bei Versuch C. Die dritte Zahlenkolumne wurde so erhalten, dafs von der zweiten Kolumne 61.79% lösliche Kieselsäure und 1.18% hygroskopisches Wasser abgezogen wurden, worauf dann der Rest wieder auf 100% berechnet wurde. Die vierte Kolumne schliefslich enthält die aus der dritten Kolumne berechneten Molekularverhältnisse.

Aus den Molekularverhältnissen kann man mit einiger Annäherung auf die Bildung eines Salzes von der Zusammensetung $R'_2Ca_2Si_3O_9 . 6H_2O$ schliefsen, wo R′ ungefähr gleich $^2/_3$ Ammoniak und $^1/_3$ Natrium ist. Pectolith selbst hat die Formel $NaHCa_2Si_3O_9$, so dafs also die Existenz eines wasserhaltigen Pectoliths angedeutet ist. Dieser Schlufs hat einige Wahrscheinlichkeit, ist aber nicht bewiesen. Die Reaktion zwischen Pectolith und Ammonchlorid ist vielleicht zuerst einfach; es folgen dann aber sekundäre Reaktionen, die vielleicht auch mit der ersteren Hand in Hand gehen, und die die Resultate verdunkeln. Die Versuche sind indessen insofern interessant, als sie zeigen, wie weit sich der Pectolith bezüglich der Reaktion mit Ammonchlorid von den anderen untersuchten Mineralien unterscheidet. — Die allgemeine Untersuchung soll fortgesetzt werden und wir hoffen, demnächst auch die wichtigeren Kalk-Natron-Zeolithe in Angriff nehmen zu können.

Washington, Laboratory U. S. Geological Survey, 1. März 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1900.

Referate.

Allgemeines.

Über das Minimalvolum der Flüssigkeiten, von D. Berthelot. (*Compt. rend.* **130,** 713—716.)

Einige Betrachtungen über das Erstarren von Wasser, von F. Bordas. (*Compt. rend.* **130,** 805—806.)

Der Verfasser hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dafs unreines Wasser bei teilweisem Erstarren die Verunreinigungen in dem flüssigbleibenden Anteile ansammelt und so durch fraktioniertes Gefrieren gereinigt werden kann. *F. W. Küster.*

Verseifung in organischen Lösungsmitteln, von A. Cajola und A. Cappelini. (*Gazz. chim.* **30**, I, 233—240.)

Über die Natur der elektrokapillaren Phänomene, von S. W. J. Smith. (*Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 433—476.)

Stärke einiger Säuren in Gemischen organischer Lösungsmittel und Wasser, von A. Morello. (*Gazz. chim.* **30**, I, 257—264.)

Anorganische Chemie.

Über die elektrolytische Bildung von Kaliumchlorat, von A. Brochet. (*Compt. rend.* **130,** 718—721.)

Darstellung und Eigenschaften der wasserfreien Überchlorsäure, von D. Vorländer und R. v. Schilling. (*Liebig's Ann.* **310**, 369—380.)

Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure, von A. Scott. (*Proc. Chem. Soc.* **16,** 69.)

Einwirkung von Jod auf Alkalien, von R. L. Taylor. (*Proc. Chem. Soc.* **16,** 70.)

Die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds, von H. T. Calvert. (*Wiedem. Ann.* [4] **1**, 483—485.)

Die erhaltene Konstante ergab sich gröfser als die des Wassers, nämlich 92.8 gegen 81. Da das Superoxyd keine anomale elektrische Absorption zeigt, so ist nach der Drude'schen Regel zu schliefsen, dafs es Hydroxylionen nicht enthält. Die Formel HO—OH wäre also ausgeschlossen, die Formel H_2 O=O aber zulässig, entsprechend der Ozonformel O=O—O. Diese Formeln verdienen ja auch aus rein chemischen Gründen den Vorzug. *F. W. Küster.*

Versuche zur Darstellung optischer Antipoden unter den Derivaten des vierwertigen Schwefels, von L. Vanzetti. (*Gazz. chim.* **30**, I, 175—186.)

Die Reaktion zwischen Sulfiten und Nitriten, von E. Divers und T. Haga. (*Proc. Chem. Soc.* **16,** 70—71.)

Über die Stärke einiger Oxysulfonsäuren, von F. Cojazzi. (*Gazz. chim.* **30**, I, 187—188.)

Über einige noch nicht beobachtete Linien im ultraroten Teil des Argonspektrums, von R. Nasini, F. Anderlini und R. Salvadori. (*Gazz. chim.* **30,** I, 189—191.)

Ein neues Sulfid des Arsens, von A. Scott. (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 69—70.)

Bericht über die Analysen brennbarer Gase von Salsomaggiore, von R. Nasini und R. Salvadori. (*Gazz. chim.* **30**, I, 281—296.)

Über eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure in Mineralwässern, von G. Pellini und R. Salvadori. (*Gazz. chim.* **30**, I, 191—194.)

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Baryt, von de Forcrand. (*Compt. rend.* **130**, 716—718.)

Über die Baryumsuperoxydhydrate, von de Forcrand. (*Compt. rend.* **130**, 778—780.)

Dampfdichten von getrocknetem Quecksilber und Merkurochlorid, von H. B. Baker. (*Proc. Chem. Soc.* **16,** 68.)

Quecksilberchlorür verhält sich beim Verdampfen wie Ammoniumchlorid: ganz trocken und rein verdampft giebt er gröfsere Dampfdichten, als sie ohne sorgfältigste Trocknung und Reinigung erhalten werden. Bei 448° wurde erhalten (durch Stickstoffverdrängung: ganz trocken 217.4; nicht getrocknet 118.4. Im ersteren Falle wurde vorhandenes Gold nicht amalgamiert, wohl aber im zweiten Falle. Die Molekel des ganz trockenen Quecksilberchlorürdampfes ist also bei 448° = Hg_2Cl_2. Quecksilber selbst bildet trocken und feucht einatomige Molekeln. Nach früheren Versuchen von Ogg sind Merkuroionen in nicht zu verdünnten Lösungen (bis 0.0001 *n*) zweiwertig Hg_2. Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen, welche Fräulein Clara Immerwahr kürzlich im Laboratorium des Referenten anstellte, sind aber in noch sehr viel verdünnteren Lösungen die Merkuroionen einwertig, der Zerfall $Hg_2'' = 2Hg'$, den schon Ogg angedeutet fand (bei $v = 10000$), praktisch vollständig. *F. W. Küster.*

Über Merkurammoniumverbindungen, von L. Pesci. (*Gazz. chim.* **30**, I, 130—149.)

Goldcarbid, von J. A. Mathews und L. L. Watters. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 108—111.)

Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd, von L. Vanino und O. Hauser. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 625.)

Über Metallborate, von L. Ouvrard. (*Compt. rend.* **130**, 172—175.)

Über die Borate der Magnesiumreihe, von L. Ouvrard. (*Compt. rend.* **130**, 335—338.)

Über ein neues Hydrat des Aluminiums, von V. Zunino. (*Gazz. chim.* **30**, I, 194—199.)

Bei der Einwirkung feuchter Luft auf amalgamiertes Aluminium bildet sich ein Hydrat von der Formel $Al_2O_3 + 5H_2O$. *Schaum.*

Natürliche und künstliche Puzzolane, von G. Giorgis und U. Alvisi. (*Gazz. chim.* **30**, I, 96—125.)

Darstellung von Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Chromphosphüren, von G. Maronneau. (*Compt. rend.* **130**, 656—658.)

Über das Leuchten der Auerglühkörper, von H. Thiele. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 183—187.)

Der Verfasser kommt zu dem Schlufs, dafs der Grund für das starke Leuchten der Auerstrümpfe ein besonders grofses Lichtemissionsvermögen im Vergleich zu anderen Körpern ist, nicht aber eine durch sie katalytisch beschleunigte Verbrennung. *F. W. Küster.*

Vorläufige Untersuchung der Kobalticyanide, von E. H. Miller und J. A. Mathews. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 62—69.)

Elektrischer Widerstand von Elektrolytnickel, von J. A. Fleming. (*Proc. Roy. Soc. London* **64**, 50—58.)

Zersetzung von Nickelkarbonyl in Lösung, von V. Lenher und H. A. Loos. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 114—116.)

Darstellung und Eigenschaften eines Manganperfluorids, von H. Moissan. (*Compt. rend.* **130**, 622—627.)

Die Natur der Änderung von Violett zu Grün in Lösungen von Chromsalzen, von F. P. Venable. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 111 bis 114.)

Über einige Doppelkarbonate des Chromoxyduls, von G. Bauge. (*Am. Chim. Phys.* [7] **19**, 158—184.)

Analytische Chemie.

Isländischer Kalkspat als Urmafs für die Mafsanalyse, von O. Masson. (*Chem. News* **81**, 73—75.)

Zur mafsanalytischen Bestimmung der Borsäure, von B. Fischer. (*Z. Unters. Nahr. u. Genufsm.* **3**, 17—21.)

Über den mikrochemischen Nachweis des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Indiums und von Thiosulfaten, von A. C. Huysse. (*Zeitschr. anal. Chem.* **39**, 9—11.)

Neue Methode für die mechanische Analyse der Erden, von G. Scarlata. (*Staz. sperim. agrar. ital.* **32**, 634—637.)

Volumetrische Bestimmung des Magnesiums, von J. O. Haudy. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 31—39.)

Untersuchungen über die Trennung der seltenen Erden, von G. Urbain. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19,** 184—274.)

Amylxanthogensaures Natrium in der qualitativen Analyse, von R. Grassini. (*L'Orosi* **22,** 369—372.)

Apparate.

Notiz zu einer Methode, Gewichte zu aichen, von Th. W. Richards. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **22,** 144—149.)

Neuer Gasometer mit konstantem, beliebig zu änderndem Druck, von J. Riban. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **23,** 222—226.)

Über Gas und Flüssigkeitsmessungen, von H. Rabe. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 236—240.)

Der Verfasser benutzt in sehr sinnreicher Weise die Druckdifferenzen, welche an hintereinander liegenden Punkten von Röhren auftreten, durch welche Flüssigkeiten oder Gase strömen, um die in der Zeiteinheit durchströmenden Volumina zu messen. *F. W. Küster.*

Quarzthermometer für hohe Temperaturen, von A. Dufour. (*Compt. rend.* **130,** 775—776.)

Elektrischer Thermostat, von W. Duane und Ch. A. Lory. (*Sill. Am. Journ. Science* **9,** 179—183.)

Röhrenofen für feste, beliebig zu regulierende Temperaturen, von A. Gautier. (*Compt. rend.* **130,** 628—633.)

Optische Prüfung einiger Quarzplatten zur Kontrolle der Saccharimeter etc., von R. Nasini. (*Gazz. chim.* **30,** I, 169—175.)

Über eine praktische Form von Normalelementen und Normalelektroden, von Emil Bose. (*Zeitschr. Elektrochem.* **6,** 457—459.)

Die beschriebenen Apparate zeichnen sich vor allem durch grofse Dimensionen aus. Der Referent kann das Zweckmäfsige solcher Anordnungen aus eigner, mehrjähriger Erfahrung bestätigen. Die von ihm benutzten Normalelektroden (Woulff'sche Flaschen) haben Quecksilbermassen von fast 1 qdm Oberfläche und sehr reichliche Kalomelfüllung. Sie sind äufserst konstant und z. B. ganz unempfindlich gegen Erschütterung, ja selbst gegen Umschütteln. *F. W. Küster.*

Bücherschau.

Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, von Professor Dr. F. W. Küster. Zweite, vollständig neu berechnete und erweiterte Auflage. (Leipzig, Veit & Comp. 1900. 75 Seiten, Preis geb. 2 Mark.)

Auf die Berechnung der Analysen wird von seiten des Studierenden fast ausnahmslos — und von seiten des Praktikers wohl nicht selten — ein Übermafs von Zeit und Mühe verschwendet; auch werden recht häufig prinzipielle Fehler beim Rechnen begangen, einmal durch unerlaubtes Abrunden sicher festgestellter Zahlenwerte, andererseits durch die Angabe einer zu grofsen Anzahl von Dezimalen, wodurch sich bekanntlich der Mangel an mathematischer Bildung am auffallendsten zu erkennen giebt.

In den Küster'schen Rechentafeln, welche soeben in zweiter, vollständig neu berechneter und erweiterter Auflage erschienen sind, wird auf diese Verstöfse mit Nachdruck hingewiesen; ferner wird eingehend gezeigt, wie man mit einem Minimum von Aufwand an Zeit und Mühe analytische Rechnungen bis zu dem erforderlichen Grad von Genauigkeit durchzuführen vermag. Durch diese knappen, aber überaus klaren Ausführungen wird das Büchelchen mit den vier- und fünfstelligen Logarithmentafeln und 8 ausführlichen Tabellen, welche u. a. die Gewichte der Atome, deren Multipla, die Gewichte häufig gebrauchter Atomgruppen und Molekeln nebst sämtlichen dazugehörigen Logarithmen, ferner die Daten zur volumetrischen Bestimmung von Stickstoff und anderen Gasen enthalten, zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für den Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner — überhaupt für jedermann, dessen Thätigkeit die Ausführung quantitativer Analysen erfordert.

An Übersichtlichkeit, an Sauberkeit des Druckes und an Handlichkeit des Formates lassen die Tafeln nichts zu wünschen übrig. Die Übersichtlichkeit wird noch ganz besonders dadurch erhöht, dafs in den Tafeln aufser dem Schwarzdruck auch noch Rotdruck zur Anwendung gelangt ist, und zwar so, dafs letzterer für die Gemische und Faktoren, ersterer für deren Logarithmen benutzt wurde.

Der in der Vorrede ausgesprochenen Hoffnung, dafs die Rechentafeln, in welchen die Atomgewichte auf $O = 16$ bezogen sind, sich im Interesse der Einheitlichkeit rasch einbürgern möchten, wird sich jeder unbefangene Chemiker von Herzen anschliefsen. *Schaum.*

Zur Konstitution der Platinbasen.

Von

S. M. Jörgensen.

II. Mitteilung.[1]

Mit 4 Figuren im Text.

1. Geschichtliches.

Seine Abhandlung: Über die Konstitution der Platinverbindungen[2] leitet P. Klason mit einigen historischen Bemerkungen ein über die Art und Weise, auf welche sich, seiner Ansicht nach, Blomstrand's Theorie der Metallammoniaksalze aus früheren Theorien entwickelt habe. Nach Klason wäre die Sachlage die folgende: Berzelius faſste Reiset's erstes Chlorid dualistisch als $(NH_2)_2Pt+2NH_4Cl$ auf. A. W. Hofmann drückte denselben Gedanken in unitarischer Sprache durch die Formel $Pt(NH_2[NH_4]Cl)_2$ aus. Hieraus entstanden Meinungsverschiedenheiten, besonders zwischen Claus, Weltzien und Schiff, bis Bödeker daran erinnerte, daſs das Platin auch in dem substituierenden Ammonium sitzen und die Formel des fraglichen Salzes folglich $Pt(NH_3NH_3Cl)_2$ sein könnte. Bödeker's Formel blieb jedoch unbeachtet, bis Blomstrand sie strukturchemisch entwickelte, doch ohne Bödeker als den eigentlichen Urheber derselben zu nennen. Im Gegenteil erklärte Blomstrand, seine Formel wäre direkt aus Berzelius' Formel abgeleitet, und schrieb zu dem Zweck die letztere in anderer Weise, als Berzelius selbst es gethan.

Diese ganze Darstellung leidet, soweit ich zu sehen vermag, an so wesentlichen Irrtümern, daſs sie nicht ohne Widerspruch dastehen darf. Betrachten wir die einzelnen Sätze derselben etwas näher.

---

[1] Die erste Mitteilung findet sich im *Journ. pr. Chem.* [2] **33**, 489.

[2] *Oefversigt of K. Vet. Akad. Förh.* 1895, 283.

S. 284 heifst es:

„Die Hofmann'sche Formel $Pt(NH_2[NH_4]Cl)_2$ drückte in unitarischer Sprache genau dasselbe aus wie Berzelius' Formel, $(NH_2)_2Pt+2NH_4Cl$, in dualistischer, weil sie dieselben näheren Radikale oder Konstituenten, nämlich Amid und Ammonium, angaben.“ Wenn man das liest, denkt man unwillkürlich mit Horaz: Quandoque bonus dormitat Homerus. Denn trotzdem, dafs Hofmann's und Berzelius' Formeln dieselben Radikale und Konstituenten enthalten, drücken sie ja ganz verschiedene, ja fast entgegengesetzte chemische Gedanken aus. In Berzelius' Formel ist Ammonium das wirksame Glied, welches mit dem Chlorion verbunden ist, während Platinamid ein unwirksamer Paarling ist. In Hofmann's Formel ist im Gegenteil das Ammonium ein unwirksamer Substituent, das Platinamid dagegen das wirksame, mit dem Chlorion verbundene Glied.

Auch in der Darlegung von Bödeker's Bedeutung in der Geschichte der Metallammoniaktheorien ist Klason nicht glücklich gewesen. Nach ihm[1] „brachte Bödeker[2] in Erinnerung, dafs die Möglichkeit auch vorlag, dafs „„das Metall in dem substituierenden Ammonium sitzen konnte. Ebenso wie wir in den Platindiammoniaken ein Platammonium $Pt(NH_3)_2$ haben, liegt in den Tetraammoniaken ein Ammoniumplatammonium $Pt(NH_3NH_3)_2$ vor,““ dessen Chlorid also $Pt(NH_3NH_3Cl)_2$ wäre.“

Einen solchen Satz kann Bödeker nicht geschrieben haben, hat es auch nicht gethan. Die veraltete Nomenklatur (Platammonium und Ammonplatammonium) ist nicht Bödeker's, sondern Kolbe's, und der anscheinend nach Bödeker angeführte Satz ist nur Klason's Auffassung von Bödeker's Formel. Nun bemerkt man allerdings zwischen Bödeker's Formel für Platodiamminchlorid (nach ihm: Ammon-Plat-Ammoniumchlorür), nämlich:

$$N\begin{cases}H_3\\ N\begin{cases}H_3\\ Pt\end{cases}H_3\end{cases}Cl$$

und Blomstrand's $Pt.NH_3.NH_3Cl$ eine gewisse Ähnlichkeit. Doch findet sich schon (ganz davon abgesehen, dafs Blomstrand atomistische,

[1] a. a. O. S. 284.

[2] Ammoniak- und Ammoniumverb., Göttingen 1862; *Ann. Chem. Pharm.* 123, 56 (von Klason citiert).

Bödeker Äquivalentformeln gebraucht) der Hauptunterschied, dafs Blomstrand sich das Cl mit dem am nächsten liegenden N verbunden denkt, während es keineswegs klar ist, wie Bödeker sich das Chloratom gebunden vorstellt. Seine Formeln sind nämlich nicht Strukturformeln. Nach seinen eigenen Worten:[1] „Wiederholt sich die Einwirkung von NH_3 auf das Chlorür $N\{{}^{Pt}_{H_3}\}Cl$ noch einmal, so tritt das Platin als viertes elektropositives Radikal zum Ammoniak und die so gebildete Ammoniumgruppe bindet ebenfalls kräftig das elektronegative Chlor," und nach der diese Worte illustrierenden Formel:

$$N\left\{\begin{matrix} N\{{}^{Pt}_{H_3}\}Cl \\ H_3 \end{matrix}\right.$$

scheint es fast, dafs er sich das Chlor eben mit der platinhaltigen Ammoniumgruppe verbunden denkt. Überhaupt placiert er die Radikale in seinen Ammoniumgruppen ziemlich willkürlich. So ist nach ihm Oxanilid

$$N\left\{\begin{matrix} N\{{}^{Phe_2}_{H_2} \\ C_4O_4 \end{matrix}\right.$$

also mit beiden Phenylenan dasselbe Stickstoffatom. Sicher ist es, dafs er nirgends den von Klason formulierten Gedanken in dieser oder einer ähnlichen Fassung ausgesprochen hat. Aber in den Formeln für Reiset's erstes Chlorid kann man überhaupt den Unterschied der verschiedenen Metallammoniaktheorien nicht deutlich sehen. Dagegen tritt er scharf und klar hervor in den Formeln, welche die verschiedenen Theoretiker dem Chlorid von Gros zuschreiben. Die letztgenannte Verbindung ist nach:

Berzelius	(1841)	:	$PtNH_2Cl + NH_4Cl$	(Pt = 98.5)
Gerhardt	(1856)	:	$N_2H_4pt_2 + 2HCl$	(pt = 49.25)
Claus	(1854)	:	$2NH_3 + PtCl_2$	Pt = 98.5
Weltzien	(1856)	:	$N\{{}^{H}_{H}{}^{}_{}\}{}^{}_{NH_4}{}^{}_{Pt}\}Cl_2$	
Kolbe	(1856)	:	$N\{{}^{PtCl}_{NH_4}{}^{}_{H_2}\}Cl$	
Grimm	(1856)	:	$H_3\{{}^{PtCl}_{}\}N\{{}^{}_{H_3}\}NCl$	

[1] Ammoniak- und Ammoniumgruppen, S. 59.

Bödeker (1862) : $N\begin{cases}H_3\\pt\\pt\\N\end{cases}\begin{cases}H_3\\Cl\\Cl\\H_3\end{cases}$ (pt = 49.25)

Schiff (1862) wie Kolbe, nur atomistisch : $N_2\begin{Bmatrix}(PtCl_2)\\(NH_4)_2\\H_4\end{Bmatrix}Cl_2$ (Pt = 197)

Blomstrand (1869) : $\overset{IV}{Pt}\begin{matrix}.Cl\\.NH_3.NH_3.Cl\\.NH_3.NH_3.Cl\\.Cl\end{matrix}$

Odling (1870) : $Cl_2.\overset{IV}{Pt}.(H_5N_2)_2.2HCl$

Kolbe (1870) : $\left[(PtCl_2)''<\begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix}\right]''\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$

Geuther (1870) : $\overset{IV}{Pt}\begin{cases}Cl_2\\NH_2(NH_4)Cl\\NH_2(NH_4)Cl\end{cases}$

(Pt = 197)

Vergleicht man Bödeker's Formeln für Reiset's erstes Chlorid und für Gros' Chlorid, so sieht man, dafs er den Zusammenhang der beiden Verbindungen gar nicht verstanden hat. Im Gegenteil ist seine Formel für Gros' Chlorid eine der unvollkommensten. Nicht nur giebt dieselbe gar keine Erklärung davon, dafs sich die Chloratome in dem Salze so verschieden verhalten, aber sie setzt, wie Bödeker selbst sagt,[1] voraus, „dafs das Chlorid das einzige bekannte einfache Salz des Radikals $N\begin{cases}H_3\\pt\\pt\\N\end{cases}\begin{cases}H_3\\\\\\H_3\end{cases}$ ist; alle anderen Verbindungen stellen sich als Doppelsalze dar.“ So ist Gros' Nitrat nach Bödeker: $N\begin{cases}H_3\\pt\\pt\\N\end{cases}\begin{cases}H_3\\Cl\\Cl\\H_3\end{cases} + N\begin{cases}H_3\\pt\\pt\\N\end{cases}\begin{cases}H_3\\NO_4\\NO_4\\H_3\end{cases}$ (pt = 49.25; O = 8). Hier ist weder in der Formel des Chlorids noch in der des Nitrats davon die Rede, dafs PtCl „in dem substituierenden Ammonium sitzen“ sollte: hier ist überhaupt kein substituierendes Ammonium. Der Fortschritt, um welchen Klason Bödeker lobt, bleibt in seinen Händen vollständig unfruchtbar. Und in der That ist es gar nicht Bödeker, sondern Chr. Grimm, der den Fortschritt gemacht hat. In Grimm's Formel für Gros'

[1] Ammoniak- und Ammoniumgruppen, S. 74.

Chlorid: $H_3\left\{\begin{matrix}PtCl\\N\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$[1], welche 6 Jahre älter als die Bödeker's ist,

ist das PtCl, um Grimm's eigene Worte zu gebrauchen, ein näheres „Glied eines Ammoniumradikals, welches die Stelle von 1 Äquivalent Wasserstoff in dem Chlorammonium vertritt." Obgleich Grimm sicherlich im ganzen das Sprachrohr war, wodurch Kolbe seine Anschauungen über die Platinbasen mitteilte — darüber will ich unten etwas Näheres berichten —, scheint doch eben jener Gedanke sein eigener zu sein. Aber auch Kolbe und Grimm zogen nicht die Konsequenz von den Chloroplatindiamminsalzen zu den Platodiamminsalzen. Diesen Schritt macht Kolbe erst 1870.[2] Aber damals war die „Chemie der Jetztzeit" schon erschienen. Wie wenig Bödeker den Fortschritt verstanden hat, welchen Grimm's Formel für Gros' Chlorid andeutete, kann daraus ersehen werden, dafs er sie nicht nur nicht acceptiert, sondern dafs eben Grimm's Gedanke ihn fragen läfst, „ob wir wirklich genötigt sind, anzunehmen, dafs PtCl (und PtO) als Radikale Wasserstoff in Ammoniumgruppen vertreten können," und die Frage so zu beantworten: „Ich glaube, dafs eine solche Annahme durchaus unzulässig ist."[3]

Wenn endlich Klason betreffend Blomstrand's Erklärung, seine Formeln derivieren direkt aus denen von Berzelius, sich so ausdrückt: „Blomstrand stützt sich dabei freilich auf Berzelius, „„dessen Formel $Pt(NH_2NH_4Cl)_2$ mit Anwendung des Gesetzes der Sättigungskapazität offenbar $Pt(NH_3NH_3Cl)_2$ geschrieben werden mufs."" Berzelius schrieb aber immer $(NH_2)_2Pt+2NH_4Cl$. Diese Formel wurde zuerst von Otto[4] in die von Blomstrand zitierte Formel $Pt(NH_2NH_4Cl)_2$ verändert," so verhält sich die Sache in der That ganz anders. Berzelius gebraucht niemals die ihm von Klason beigelegte Formel. Er schrieb nie $(NH_2)_2Pt+2NH_4Cl$, sondern immer $Pt\dot{N}H_2+\dot{N}H_4Cl$[5] oder $\dot{N}H_4Cl+Pt\dot{N}H_2$.[6] Blomstrand schrieb Berzelius' Formel nicht wie Klason

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **99**, 67.
[2] *Journ. pr. Chem.* [2] **2**, 221.
[3] Ammoniak- und Ammoniumgruppen, S. 13.
[4] *Lehrbuch d. Chem.* (2. Aufl. 1849) **2**, 1338.
[5] Berzelius, *Jahresb.* **22**, 109.
[6] Berzelius, *Lehrb.* (5. Aufl.) **3**, 350 (1845).

angiebt, sondern $Pt\overset{NH_2}{\overset{|}{\underset{NH_4Cl}{|}}}$[1] oder $Pt\overset{NH_2}{\overset{|}{\underset{NH_4Cl}{|}}}$,[2] somit nur insoweit von Berzelius verschieden, als er, um die Vereinigung des Paarlings mit der wirksamen Verbindung zu bezeichnen, einen Punkt oder eine Klammer gebrauchte, während Berzelius dasselbe durch ein Plus bezeichnete (welches ja auch viele andersartige Verbindungsformen angab). Endlich schrieb auch Otto nicht die Formel des Platodiammin-chlorids auf die von Klason angegebene Weise, sondern an dem von ihm angeführten Ort: $PtH_2N\overset{|}{\underset{|}{AmCl}}$ (Pt = 98.5).

Es liegt daher in Klason's historischen Bemerkungen nicht der geringste Grund zu der Annahme, dafs Blomstrand seine Theorie der Metallammoniumsalze auf Bödeker's Formel für Platodiammin-chlorid gebaut haben sollte. In der That spricht nicht nur die ganze „Chemie der Jetzzeit", sondern auch Bödeker's Werkchen bestimmt dagegen. Blomstrand's Theorie leitet sich zweifellos von Berzelius' Auffassung des Anilins und des Platodiamminchlorids als gepaarte Verbindungen ab, wie es in der „Chemie der Jetztzeit" näher entwickelt ist.[3]

An diese geschichtlichen Bemerkungen über die Platinbasen möchte ich ein paar andere anknüpfen.

Es scheint nicht bekannt, wo Kolbe ursprünglich seine Ansichten über die Konstitution der Platinbasen veröffentlicht hat. Sie scheinen sämtlich von Chr. Grimm publiziert worden zu sein. Wenigstens habe ich nichts Schriftliches von Kolbe über diesen Gegenstand finden können vor 1870. In Grimm's Hauptabhandlung von 1856[4] heifst es S. 71: „Um die Schwierigkeiten, welche der Gerhardt'schen Betrachtungsweise erwachsen, zu beseitigen, hat Kolbe vor einiger Zeit vorgeschlagen, sämtliche Platinbasen, analog den korrespondierenden Quecksilber-, Kupfer-, Palladium-basen, als Ammoniumbasen zu betrachten, wodurch jedenfalls eine Vereinfachung in der Betrachtungsweise erzielt, gleichzeitig aber auch eine neue Nomenklatur dafür notwendig geworden ist," und er entwickelt nun Kolbe's Theorie und Nomenklatur. Dem Referat von Grimm's Abhandlung im Jahresbericht für 1856 ist in einer Note von der Redaktion (Kopp) hinzugefügt, dafs Kolbe's Ansichten wohl zuerst im „Handwörterbuch der Chemie" **6**, 548 bekannt geworden sind. Aber der betreffende Artikel „Platin-

---

[1] *Chem. d. Jetztzeit*, 281.
[2] Ebend. 283.
[3] Ebend. 282 ff.
[4] *Ann. Pharm.* **99**, 67.

basen“ ist nicht von Kolbe, welcher damals das Werk redigierte, sondern von Grimm bearbeitet worden, und hier heifst es ebenfalls:[1] „Unlängst hat endlich Kolbe vorgeschlagen, sämtliche Platinbasen“ u. s. w. fast mit denselben Worten wie oben. Ja ganz im Anfang desselben Bandes des Handwörterbuches findet sich ein Artikel: „Palladiumbasen“, welcher ebenfalls von Grimm verfafst ist, und wo es wieder heifst: „Es scheint daher zweckmäfsig nach Kolbe's Vorschlag“ u. s. w., aber auch hier wird nicht genannt, wo Kolbe diesen Vorschlag gemacht hat. Nach Ernst v. Meyer's freundlicher Mitteilung findet sich „auch in den Tagebüchern Kolbe's aus der Zeit 1853—56 nichts, was als die eigentliche Quelle der Ansichten Kolbe's über die Platinbasen anzusehen ist. Ich vermute fast“ — sagt E. v. Meyer — „dafs Kolbe in seinen Vorlesungen die Ansichten geäufsert und durchgeführt hat, welche von Grimm verwertet worden sind.“ Auch in der Zeitschr. der naturforsch. Ges. in Marburg fand Prof. Rathke, welchen v. Meyer ersuchte, die betreffenden Jahrgänge derselben durchzugehen, „keine Abhandlung, keinen Vortrag Kolbe's, welcher sich mit dieser Materie beschäftigte.“ Bei dieser Sachlage wird es interessieren, dafs Kolbe seine Theorie zuerst auf der Naturforscherversammlung in Göttingen 1854 vorgetragen hat, wo K. Kraut, wie er mir es mündlich mitteilte, ihn selbst anhörte. Aber auch in dem Bericht über diese Versammlung, welcher 1860 von Baum und Listing ausgegeben wurde, finden sich S. 51 nur die kurzen Worte: „Herr Prof. Kolbe: Kleinere Mitteilung über die Platinbasen.“

Den Gedanken, dafs auch die ammoniakreicheren Metallammoniakverbindungen als Ammoniumsalze aufgefafst werden könnten, wenn man nämlich annahm, dafs auch das Radikal Ammonium den Wasserstoff im Ammonium vertreten könnte, hat man bisher immer A. W. Hofmann zugeschrieben, und sicherlich mit Recht. Denn wenn auch Hofmann dort, wo er sich darüber zuerst ausspricht,[2] hinzufügt: „if we apply to them an interesting observation made by Professor Graham, namely, that ammonia, whenever it joins a compound containing hydrogen, may be regarded as ammonium replacing 1 equiv. of hydrogen“ — so ist es zweifelsohne A. W. Hofmann, der zuerst diese Anschauung auf Reiset's Chlorid

[1] *Handwörterbuch d. Chem.* **6**, 550 (1854—56).

[2] *Phil. Trans.* 1851, **2**, 357.

u. a. Metallammoniaksalze anwendete. Wenn daher WERNER[1] und fast mit denselben Worten REITZENSTEIN[2] sagt: „REISET hatte zuerst die Ansicht geäufsert, dafs man die Metallammoniaksalze auffassen könne als Ammoniumsalze, in denen Wasserstoff teilweise durch Metall und teilweise durch Ammonium substituiert sei," so ist das sicherlich ein Irrtum. Weder in REISET's Hauptabhandlung[3] noch in seinen vorläufigen Mitteilungen[4] findet sich etwas, das so gedeutet werden kann, und eine solche Anschauung kann wohl überhaupt auch schwerlich ausgesprochen worden sein, bevor man alkylsubstituierte Ammoniake kannte. Da sie jedoch in der Geschichte der Metallammoniaksalze eine hervortretende Rolle gespielt hat, scheint es nicht gleichgültig, wer ihr Urheber eigentlich war.

2. Über ZEISE's Platosemiäthylen- und COSSA's Platosemiamminsalze.

In mehreren vorläufigen Mitteilungen hatte ZEISE[5] angezeigt, dafs sich bei geeigneter Behandlung von Platinchlorid mit Weingeist eine Verbindung, $C_2H_4PtCl_2$ (mit den jetzigen Atomgewichten) bildet, in welcher das Platin als Chlorür zugegen ist und die zwei Chloratome sich gegen Silberatome verschieden verhalten, weshalb er sich das eine an Äthylen, das andere an Chlor gebunden dachte, und dafs die neue Verbindung sich mit Chlorkalium und mit Salmiak zu wohlkrystallisierenden Salzen, $RCl, C_2H_4, PtCl_2, H_2O$, vereinigte. Die ausführliche Mitteilung erschien 1830,[6] und kurz nachher beschrieb ZEISE[7] eine Verbindung $NH_3, C_2H_4, PtCl_2$, die aus obigem Kaliumsalz und Ammoniak oder Ammoniumkarbonat entsteht.

Die hier genannten Verbindungen mufsten den damaligen Chemikern höchst eigentümlich scheinen. Jedoch erregten sie sogleich grofse Aufmerksamkeit. Sie schienen nämlich der Ätherintheorie von DUMAS und BOULLAY eine direkte Stütze zu verleihen. Da aber BERZELIUS eben in diesen Jahren seine Äthyltheorie aufstellte,

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **3**, 270.

[2] *Z. anorg. Chem.* **18**, 156.

[3] *Ann Chim. Phys.* [3] **11**, 417.

[4] *Compt. rend.* **10**, 870; **11**, 716; **18**, 1100.

[5] *K. Danske Vid. Selsk. Overs.* **1829—30**, 51—56, **1830—31**, 78.

[6] Als Kopenhagener Universitätsprogramm in einer lateinischen Abhandlung: De chlorido platina et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis (im folg. als *Progr. acad.* zitiert); etwas verkürzt in *Pogg. Ann.* **21**, 497.

[7] *K. Danske, Vid. Selsk. Skr.* [4]; *math.-nat. Abt.* **5**, 141; *Pogg. Ann.* **21**, 542.

welche Liebig mit grofsem Scharfsinn verteidigte und erweiterte, glaubte Liebig auch das Argument wegnehmen zu sollen, welches die Ätherintheorie aus Zeise's Salzen holen konnte, und er behauptete daher nicht nur, dafs Zeise's Kaliumsalz in wasserfreiem Zustande noch $^1/_2$ Mol. Wasser enthalte (somit $C_4H_{10}O$, 2KCl, $2PtCl_2$ wäre), sondern auch, dafs nur das Kaliumsalz in analysenreinem Zustande erhalten werden könnte. Zeise zeigte dann,[1] dafs Liebig sich hierin irrte; im Gegenteil war das Ammoniumsalz am leichtesten rein zu erhalten, die Analyse des letzteren daher die, welcher das gröfste Gewicht beigelegt werden müfste, aber sie stimmte ausschliefslich mit seiner, gar nicht mit Liebig's Formel. Zugleich theilte er neue Analysen des Kaliumsalzes mit, welches zu diesem Zweck mit der größten Sorgfalt dargestellt worden war, und diese Analysen bestätigten genau seine Formel, stimmten aber nicht mit der Liebig's.

Gefunden in wasserfreiem Salz		Rechn. nach Zeise
K	10.61	10.56
Pt	52.92	53.16
3Cl	28.64	28.62
2C	6.40	6.59
4H	1.071	1.076

Während Berzelius[2] von diesen Analysen meinte: „Schwerlich kann man eine vollkommenere Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem faktischen Resultate verlangen," begleitete Liebig[3] Zeise's letzte Arbeit mit verschiedenen spöttischen und verletzenden Bemerkungen und behauptete, die obigen Analysen müfsten unrichtig sein, die Chlorbestimmung, weil 0.02 % zu viel Chlor, die Wasserstoffbestimmung, weil 0.005 % zu wenig Wasserstoff gefunden worden war, während Chlorbestimmungen gewöhnlich etwas zu niedrig, Wasserstoffbestimmungen durch Elementaranalyse immer zu hoch ausfallen. Er schlug daher für Zeise's wasserfreies Kaliumsalz die Formel C_2H_3Cl, PtCl, KCl vor, wodurch in der That die genannten, übrigens ja ganz bedeutungslosen Anomalien in Zeise's Analysen wegfielen. Aber Berzelius[4] bemerkte mit Recht dazu, dafs dieses „bei einer flüchtigen Betrachtung ganz annehmbar aussieht, aber bei einer näheren Kritik nicht haltbar ist." Denn da Zeise zu

[1] *K. Danske Vid. Selsk.* [4]; *math.-naturw. Abt.* **6**, 335; *Pogg. Ann.* **40**, 234.
[2] Berzelius, *Jahresb.* **18**, 445.
[3] *Ann. Pharm.* **23**, 1.
[4] Berzelius, *Jahresb.* **18**, 448.

seiner Elementaranalyse 2.052 g Salz verwendet hatte, setzt Liebig's letzte Formel einen Überschufs von erhaltenem Wasser von fast 5 cg voraus, und ein solcher darf als eine Unmöglichkeit betrachtet werden.

Es dauerte jedoch lange, bevor die Frage wieder aufgenommen wurde. Erst 1861 zeigten Gries und Martius,[1] dafs die brennbare Luft, welche Zeise beim Erhitzen seines Kaliumsalzes auf 200° erhalten hatte,[2] Äthylen war, was sie mit Leichtigkeit durch Umbildung desselben in Äthylenbromid darthaten. „Die Bildung von ölbildendem Gas" — sagen sie weiter — „sowohl als auch die Analyse mehrerer von uns dargestellten Salze sprechen mit Bestimmtheit für die ursprünglichen von Zeise für seine Verbindungen entwickelten Formeln, und widersprechen ebenso entschieden der von Liebig gemachten Annahme, dafs die Gruppe $C_4H_{10}O$ in ihnen enthalten ist." Gries und Martius theilen mit, dafs sie Verbindungen dargestellt haben, teils mit Zeise's Ammoniumsalz C_2H_4, $PtCl_2$, NCl_4Cl, H_2O analog, indem sie statt Salmiak die Chlorhydrate von Anilin und Äthylendiamin verwendeten, teils mit seiner Verbindung NH_3, C_2H_4, $PtCl_2$ analog, bei Anwendung von Anilin, Diäthylamin und Äthylendiamin statt Ammoniak. Das Ganze ist aber nur eine kurze, vorläufige Mitteilung, welcher leider nie eine vollständigere Abhandlung nachgefolgt ist.[3]

Einige Jahre später, 1868, bestätigte Birnbaum[4] von neuem

---

[1] *Ann. Pharm.* **120**, 225.

[2] *Progr. acad.* S. 17; *Pogg. Ann.* **21**, 513.

[3] Nur von dem Äthylendiamminsalz von Zeise's Säure teilen sie eine Einzelheit von nicht geringerem Interesse mit, und welche mir früher nicht bekannt war. Das Salz ist sehr leicht löslich und die wässerige Lösung entwickelt beim Kochen viel Gas und scheidet gleichzeitig gelbe, schwerlösliche Blättchen von der Zusammensetzung $C_2H_4N_2H_4$. $PtCl_2$ aus nach der Gleichung:

$$C_2H_4(NH_3Cl)_2.(Cl.Pt.C_2H_4.Cl)_2 = C_2H_4N_2H_4,\ PtCl_2 + 2C_2H_4 + 2HCl.PtCl_2.$$

Die einzigen bekannten Verbindungen $C_2H_4N_2H_4$, $PtCl_2$ sind zwei von mir dar gestellte (*Journ. pr. Chem.* [2] **39**, 2 u. 4), nämlich das violette Magnussalz von Platodi-Äthylendiamminchlorid und das gelbe Platosemidi-Äthylendiamminchlorid. Mit dem ersten kann die Verbindung von Gries und Martius schon der Farbe wegen nicht identisch sein. Aber auch von dem letzteren scheint sie verschieden zu sein, denn dasselbe krystallisiert in Nadeln. Dagegen scheint es möglich, dafs Gries' und Martius' Blättchen das bisher unbekannte Platosoäthylendiamminchlorid oder das dem Platodiammin-Platosemidiamminchlorid von Cossa entsprechende Äthylendiamminsalz oder vielleicht das entsprechende Salz von Zeise's Säure darstellen kann. Die Sache soll untersucht werden.

[4] *Ann. Pharm.* **145**, 68.

Zeise's Formeln, indem es zeigte, dafs seine Verbindungen auch mit Äthylen als Ausgangspunkt gebildet werden können. Durch mehrtägige Einwirkung von Äthylen unter Druck auf eine Lösung von Platinchlorür in konzentrierter Salzsäure erhielt er eine Flüssigkeit, die auf Zusatz von Chlorkalium Zeise's Kaliumsalz ausschied. Birnbaum meint aber, dafs Zeise sich nicht vollständig erklären konnte, wie die Verbindung C_2H_4, $PtCl_2$ aus Platinchlorid und Äthylalkohol entstand. Er giebt daher die Bildungsgleichung:

$$PtCl_4 + 2C_2H_6O = C_2H_4, PtCl_2 + C_2H_4O + H_2O + 2HCl,$$

von welcher er glaubt, dafs sie neu ist, weil er Aldehyd im Destillate nachgewiesen hat. Hierzu ist aber zu bemerken, dafs Zeise[1] nicht nur ebenso bestimmt Aldehyd im Destillate nachgewiesen und aufserdem daraus das sekundär entstehende Chloräthyl isoliert, sondern wörtlich genau dieselbe Bildungsgleichung gegeben hat. Zeise drückt sich wortgetreu so aus: „Platinchlorid ist $PtCl_4$ .... Denkt man sich Alkohol als eine Verbindung von Äthyloxyd und Wasser, so kann angenommen werden, dafs das Chlor den Wasserstoff von 2 Atomen Äthyl enthält, von welchen dann das eine Ätherin [= Äthylen] für die neue Verbindung liefert, während das andere mit dem freiwerdenden Sauerstoff Aldehyd bildet.“ Das ist aber eben Birnbaum's Gleichung, in Worten ausgedrückt.

Dafs man so, trotz der glänzenden Übereinstimmung zwischen Zeise's Analysen und Formeln, wiederholt Veranlassung fand, sowohl analytisch wie synthetisch die Zusammensetzung seiner Salze zu untersuchen, hatte seinen natürlichen Grund darin, dafs sie fortwährend fast ganz isoliert dastanden. Allerdings könnte sein Äthylenplatinchlorürammoniak C_2H_4, $PtCl_2$, NH_3 als Peyrone's oder als Reiset's zweites Chlorid mit Äthylen statt eines der Amminradikale aufgefafst werden. Es müfste aber doch auffallend scheinen, dafs man dann, trotz der intensiven Bearbeitung der Platinbasen, nicht die den Salzen Zeise's entsprechenden Amminverbindungen, z. B. KCl, $ClPtNH_3Cl$ oder ähnliche angetroffen hatte. Diese Lücke in der Chemie des Platinammoniaksalzes ist aber vor einigen Jahren von Cossa ausgefüllt worden, der in einer klassischen Arbeit[2] gezeigt hat, dafs das gelbe, schwerlösliche Salz, welches Reiset,[3] etwa

---

[1] *K. Danske, Vid. Selsk. Skr.* [4]; *math.-nat. Abt.* **6**, 353—353; *Pogg. Ann.* **40**, 250—251.

[2] Sopra un nuovo isomero del sale verde del Magnus (*Mem. d. R. Accad. d. scienze di Torino* [2] **41**, 3; 1891).

[3] *Ann. chim. phys.* [3] **11**, 427—428 (1844).

50 Jahre früher, beim Kochen von Magnussalz mit einer konzentrierten Ammoniumnitratlösung erhalten hatte, nicht, wie REISET ohne hinreichenden Grund[1] angenommen hatte, Platosamminchlorid ist, sondern das Platodiamminsalz $Pt(NH_3)_4Cl_2.(Cl.Pt.NH_3.Cl)_2$, indem es, bei einfacher Doppelzersetzung mit Kaliumplatinchlorür, Magnussalz und Kaliumplatosemiamminchlorid, $K.Cl.Cl.Pt.NH_3.Cl, H_2O$, liefert, welch letzteres genau wie ZEISE's Kaliumsalz zusammengesetzt ist, nur dafs es NH_3 statt C_2H_4 hält. COSSA zieht doch diese Analogie nicht hervor, und aus einer solchen Übereinstimmung der Formeln folgt ja auch nicht mehr als die Möglichkeit einer Analogie der Verbindungen. Dafs aber eine solche in der That stattfindet, kann nach dem folgenden nicht bezweifelt werden. Hier will ich nur anticipieren, dafs auch ZEISE's Kaliumsalz mit Platodiamminchlorid ein gelbes, schwerlösliches Platodiamminsalz liefert, aus welchem leichtlösliche Salze mit Metall statt des Platodiammoniums leicht durch Zersetzung mit dem Platinchlorürdoppelsalz des Metalls entstehen unter gleichzeitiger Abscheidung von Magnussalz.

Die Darstellung von ZEISE's Salzen mittels Wasserstoffplatinchlorids ist etwas unsicher, was er selbst hervorhebt,[2] und die Ausbeute bei weitem nicht die berechnete. Im besten Falle erhält man nur 2 g krystallisiertes Kaliumsalz aus 10 g kristallisiertem Wasserstoffplatinchlorid. Ich habe daher versucht, ob eine kurze Angabe von BERZELIUS[3] nicht zu einer sichereren Darstellung von ZEISE's Salzen führen sollte. BERZELIUS teilt doch nur mit, dafs beim Destillieren von Alkohol mit Natriumplatinchlorid in der Retorte zuletzt eine sehr saure Lösung bleibt, woraus festes Chlorkalium ein gelbes glänzendes Salz scheidet, von welchem MAGNUS in BERZELIUS' Laboratorium qualitativ gefunden hatte, dafs es ein Doppelsalz „von Chlorkalium und Platinchlorür mit einer eigenen ätherartigen Substanz" darstellte. Aber da ZEISE kurz nachher seine Untersuchungen veröffentlichte, war BERZELIUS doch nicht darüber in Zweifel, dafs jenes von MAGNUS analysierte Kaliumdoppelsalz mit dem von ZEISE identisch war.[4] Sonderbar genug scheinen weder ZEISE

---

[1] GMELIN-KRAUT, *Handb. anorg. Chem.* 6. Aufl. **3**, 1114.
[2] *Progr. acad.* § 6; *Pogg. Ann.* **21**, 498.
[3] BERZELIUS, *Jahresb.* **9**, 162 (31./3. 29 abgegeben).
[4] Ebenda **12**, 300.

noch andere Berzelius' Versuch wiederholt zu haben. Erst viele Jahre später untersuchte Precht[1] genauer das Verhalten des Natriumplatinchlorids gegen heifsen Alkohol, aber seine Angabe hierüber: „Natriumplatinchlorid wird durch Kochen mit Alkohol nicht verändert" scheint obiger Mitteilung von Berzelius zu widersprechen. Die letztere ist jedoch natürlich vollständig richtig; daraus folgt aber noch nicht, dafs Precht's Angabe unrichtig ist, wenn man nämlich durch „Kochen", kurzes Kochen versteht.

Werden dagegen 10 g krystallisiertes Natriumplatinchlorid mit 100 ccm absolutem Alkohol in einer konischen Kochflasche mit Rückkühler auf dem Wasserbade bis zum schwachen Kochen etwa 10 Stunden erwärmt, oder bestimmter, bis eine ausgenommene Probe der Lösung nicht mehr durch konz. Salmiaklösung gefällt wird, so erscheint die Flüssigkeit heller gelb und hält nun neben Alkohol und etwas Aldehyd wesentlich nur die den Kalium- und Ammoniumsalzen von Zeise entsprechende Säure, während alles Kochsalz als solches abgeschieden worden ist. In 2 Versuchen wurde, nach Abfiltrieren der völlig abgekühlten Flüssigkeit, das Kochsalz auf dem Filtrum viermal gewaschen, im ersten Versuch mit 96%igem, im zweiten mit absoluten Alkohol. Im ersten Versuch wurden 1.81, im zweiten sogar 1.905 g Chlornatrium erhalten (Rechn. für 2 Mol. NaCl = 2.08 g), welche nur einige wenige Milligramm Platin hielten.[2]

Wird das Filtrat mit seinem gleichen Vol. kalten Wassers gemischt und nach völligem Abkühlen (in kaltem Wasser) mit 3.5 g Platodiamminchlorid, in 25 ccm Wasser gelöst, versetzt, so scheidet sich ein prachtvoll diamantglänzender, blafsgelber Niederschlag aus dünnen Blättchen so reichlich aus, dafs das Ganze fast erstarrt. Unter dem Mikroskop zeigen sich die Blätter zerrissen und ohne erkennbare Gestalt. Nach kurzem Stehen verändern sie sich in einen weit weniger voluminösen, rein gelben, glänzend krystallinischen, sehr schweren Niederschlag. Die Krystalle sind nicht gut ausgebildet, aber leicht erkennbar: anscheinend sind sie spitze Rhomboëder oder vielleicht monokline Tafeln. Zuerst mit kaltem Weingeist von 45%, dann mit starkem gewaschen und an der Luft getrocknet, wiegt der Niederschlag 5.6 g und stellt das reine Platodiamminsalz von Zeise' Säure dar. Aber die Mutterlauge liefert

[1] Fresenius' *Zeitschr. anal. Chem.* 18, 515.

[2] Spätere Erfahrungen haben gezeigt, dafs die gelöst bleibende Kochsalzmenge noch geringer wird, und dafs der Prozefs überhaupt noch glatter verläuft bei Anwendung des Natriumplatinchlorids in entwässertem Zustande.

bei freiwilligem Verdunsten in Zug (am besten in einem hohen schmalen Becherglas) noch mehr Salz; dieses grofskrystallinische Salz ist aber von einer dunkleren Verunreinigung zu trennen, was ganz leicht durch Schlemmen mit 45%igem Weingeist geschieht. Im ganzen erhielt ich so 7.1—7.5 g Salz (Rechn. 8.2)

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs Zeise' Säure hier entsteht, indem:

$$Na_2PtCl_6 + 2C_2H_6O = 2NaCl + HCl.Cl.Pt.C_2H_4.Cl + HCl + C_2H_4O + H_2O.$$

Doch bildet sich immer sekundär mehr oder weniger Chloräthyl, aber, weil die Chlorwasserstoffmenge geringer ist, nicht so viel wie bei Zeise' Prozefs.

Platodiammin-Platosemiäthylenchlorid,

$$Pt\begin{matrix}.NH_3.NH_3.Cl.Cl.Pt.C_2H_4.Cl\\.NH_3.NH_3.Cl.Cl.Pt.C_2H_4.Cl\end{matrix},$$

entspricht ganz dem Platodiammin-Platosemiamminchlorid von Cossa. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4461 g ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.2825 g Pt und 0.4175 g AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
3Pt	585	63.45	63.33
6Cl	213	23.10	23.15.

Das Salz ist sehr schwer. Es fordert mehrere hundert Teile kaltes Wasser zur Lösung. Beim Kochen mit reinem oder ganz schwach salzsaurem Wasser (10 ccm Wasser + 1 Tropfen normale Salzsäure) scheidet es reichlich Platin aus und liefert unter schwacher Gasentwickelung eine farblose Lösung, welche alles Platodiamminchlorid des Salzes als solches enthält. Man erhält so $^2/_3$ des Platins als solches ausgeschieden, während $^1/_3$ aus dem Filtrat mittels Kaliumplatinchlorür in Gestalt von Magnussalz abgeschieden werden kann.

0.4011 g wurden mit Wasser im Wasserbade erhitzt, bis das Platin, welches anfangs die innere Wand des Glases als prachtvoller Spiegel bekleidete, sich vollständig losgemacht hatte. So wurden 0.1677 g Platin = 41.81% erhalten (Rechn. für 2 At. von 3:42.3). Das Filtrat lieferte 0.2615 g Magnesiumsalz, 21.19% Platin als Platodiamminchlorid entsprechend (Rechn. 21.15).

Der Prozefs ist daher zweifelsohne wesentlich der folgende:

$$Pt(NH_3)_4Cl_2.(Cl.Pt.C_2H_4.Cl)_2 = Pt(NH_3)_4Cl_2 + 2Pt + 2C_2H_4Cl_2.$$

Dagegen läfst sich das Salz aus heifser normaler Salzsäure umkrystallisieren, mufs aber dann, nach Erkaltenlassen im Dunkeln,

sogleich abfiltriert werden. Im Licht verändert es sich unter der Flüssigkeit allmählich in Magnussalz und Wasserstoffplatinchlorür, wahrscheinlich unter allmählichem Entweichen von Äthylen oder Chloräthyl:

$$Pt(NH_3)_4Cl_2.(Cl.Pt.C_2H_4.Cl)_2 + 2HCl = Pt(NH_3)_4Cl_2.Cl_2Pt + H_2PtCl_4 + 2C_2H_4.$$

Aus dem Platodiamminsalz kann das Ammoniumsalz dargestellt werden beim Zerreiben des fein gepulverten Salzes mit einer wässerigen Lösung der berechneten Menge Ammonium-Platinchlorür, Versetzen des gelben Filtrates von gebildetem Magnussalz mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure und Verdunstenlassen der Lösung neben Vitriolöl im Vakuum oder in einer Kohlensäureatmosphäre, um Oxydation der sauren Flüssigkeit durch die Luft vorzubeugen. Das Ammoniumsalz wird so in sehr schönen und grofsen Krystallen erhalten. Aus 4 g Platodiamminsalz erhielt ich mehr als 2 g Krystalle von Centimeterlänge und etwa 0.5 cm dick. Das Kaliumsalz kann selbstverständlich auf die nämliche Weise erhalten werden. Beide Salze können aber auch direkt aus der ursprünglichen Lösung der Säure nach Zusatz der berechneten Mengen Chlorkalium oder Salmiak erhalten werden.

Beispielsweise wurden 25 g krystallisiertes Natriumplatinchlorid mit 250 ccm absolutem Alkohol während 16 Stunden erwärmt, wie oben (S. 165) beschrieben. Das abgeschiedene Kochsalz wog 4.91 g (Rechn. 5.21). Zum weingeistigen Filtrat wurden 3.3 g Chlorkalium, in 70 ccm Wasser gelöst, gefügt. Bei schwachem Erwärmen wurde das Gemisch klar und nun im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade bis auf 125 ccm destilliert. Die zurückbleibende Lösung wurde neben Chlorcalcium in Kohlensäure verdunstet, diein drei Portionen ausgenommenen Krystalle wogen nach zweimaligem Waschen mit wenig Wasser lufttrocken 15.05 g. Sie wurden aus lauwarmem, ganz schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiert, wo 1.56 g Kaliumplatinchlorid zurückblieben, beim Stehen neben Chlorcalcium in Kohlensäure, und lieferten im ganzen 11.68 g klar lösliches, von metallischem Platin ganz freies Salz (Rechn. 17.2 g). Die letzte Mutterlauge gab mit Platodiamminchlorid 1.06 g des oben beschriebenen Platodiamminsalzes, welches doch nicht ganz rein war.

Was Zeise von seinen Salzen bemerkt, dafs sie sich schlecht halten, selbst im Dunkeln, aber weit besser, wenn sie auch nur

eine minimale Menge Salzsäure enthalten, kann ich ganz bestätigen, auch für das Platodiamminsalz.

Die einzige krystallographische Angabe, welche ZEISE[1] mitteilt, ist, dafs FORCHHAMMER das Kaliumsalz hemiprismatisch gefunden hat, den Winkel des Prismas $= 103^0\ 58'$, den Winkel zwischen der Prismenfläche und der Endfläche $= 112^0\ 5'$. Auf mein Ersuchen ist daher Herr Mag. O. B. BÖGGILD so freundlich gewesen, sowohl das Kalium- wie das Ammoniumsalz zu messen und mir darüber folgendes mitzuteilen.

Kaliumplatosemiäthylenchlorid, $K.Cl_2.Pt.C_2H_4.Cl,\ H_2O$. (Fig. 1 und 2 der Tafel). Krystallform monoklin hemimorph (sphenoïdische Klasse, GROTH). Die krystallographischen Elemente sind:

$$\angle\beta = 95^0\ 29^1/_2'$$
$$a:b:c = 0.6374:1:0.8637.$$

Die beobachteten Flächen sind:

$a(100)$, $b_1(0\bar{1}0)$, $m(120)$, $m_1(1\bar{2}0)$, (340), $t(102)$, $p(10\bar{2})$, $f(106)$, (201), (302), $(7.0.10)$, $u(146)$, $(\bar{2}54)$, $v_1(\bar{2}\bar{5}4)$.

Fig. 1 zeigt Kombinationen von Krystallen, welche aus einer ziemlich stark sauren Lösung, Fig. 2 solche von Krystallen, die aus schwach saurer Lösung angeschossen waren. Die sonstigen oben angeführten Formen fanden sich nur auf einzelnen Krystallen und sehr wenig hervortretend.

Kein einziger Krystall gehört der mit diesen Typen enantiomorphen Form an. Die Pyramide $(\bar{2}54)$ rechts ist allerdings in einzelnen Fällen gefunden, ist aber immer weit weniger ausgebildet, als $(\bar{2}\bar{5}4)$. Die Pyramide (146) ist nur rechts gefunden. Gleichwohl ist auch die konzentrierte Lösung des Salzes optisch inaktiv.

	Mittel	Grenzwerte	Zahl der Messungen	Berechnet
*100:120	$51^0\ 45^1/_2'$	$51^0\ 39^1/_2' - 51^0\ 50'$	6	
*102:120	$67^0\ 41'$	$67^0\ 18' - 67^0\ 52'$	10	
*102:$\bar{1}$02	$68^0\ 9'$	$67^0\ 51' - 68^0\ 28'$	10	
100:102	$52^0\ 9^1/_2'$	$51^0\ 44' - 52^0\ 36'$	7	$52^0\ 9^1/_2'$
100:102	$59^0\ 43'$	$59^0\ 18' - 59^0\ 59'$	7	$59^0\ 41^1/_2$
102:120	$71^0\ 47^1/_2'$	$71^0\ 45' - 71^0\ 50'$	4	$71^0\ 48'$
100:342	$40^0\ 24'$		1	$40^0\ 25^1/_2$
201:100	$19^0\ 29'$		1	$19^0\ 32'$

[1] *Progr. acad.* S. 16, Note.

	Mittel	Grenzwerte	Zahl der Messungen	Berechnet
302:100	24° 58½′		1	25° 5′
7.0.10:100	43° 10′		1	43° 37′
106:100	72° 1′	70° 56′ — 73° 16′	3	72° 5′
146:102	34° 31′	34° 10′ — 35° 15′	6	34° 27′
146:120	57° 9′	56° 43′ — 57° 27′	4	57° 2′
146:$\bar{1}$02	54° 41′	54° 19′ — 54° 56′	5	54° 45½′
146:$\bar{1}$20	77° 54′	77° 34′ — 78° 20′	6	77° 52′
$\bar{2}$54:$\bar{1}$00	68° 12′	67° 11½′ — 69° 30½′	12	68° 20′
$\bar{2}$54:$\bar{1}$20	108° 3′	107° 30′ — 109° 6′	6	107° 52½′
$\bar{2}$54:$\bar{1}$$\bar{2}$0	39° 2′	35° 41′ — 40° 18′	9	40° 10½′

Die Ursachen der grofsen Winkelvariationen für ($\bar{2}$54) ist, dafs diese Fläche immer mehr oder weniger gegen ($\bar{1}$20) gekrümmt ist. Zwillinge sind nicht beobachtet.

Das spez. Gewicht, durch Eintauchen in Äther gemessen, ist 2.88. Härte 1—2. Sehr schwache Spaltbarkeit nach (100), (102) und vielleicht mehreren Querdomen. Sonst muschliger Bruch. Farbe gelb. Pleochroismus ziemlich schwach; für Strahlen, die ∓ der *b*-Axe schwingen, ist die Farbe gelb mit einem Stich ins Grünliche; für alle anderen Schwingungsrichtungen gelb mit bräunlicher Nuance.

Die Krystalle sind optisch 2-axig mit negativem Charakter. Der Plan der optischen Axen ist senkrecht auf den Plan durch die *a*- und *c*-Axen. Die erste Halbierungslinie, welche zugleich die Axe der gröfsten Elastizität ist, liegt in letztgenanntem Plan und bildet mit der *c*-Axe einen Winkel von 22° in dem stumpfen Axenwinkel β. Bei Anwendung des Prismas, welches von (102) und ($\bar{1}$00) gebildet wird, wurde der gröfste Brechungsindex

$$\gamma = 1.717$$

gefunden. Mit demselben Prisma erhält man einen Brechungsindex = 1.627 für eine Schwingungsrichtung, die im Plan der Axen a und b liegt und mit der ersten derselben einen Winkel von 41° 50½′ bildet. Die Doppelbrechung wird somit sehr grofs.

Das Axenbild in konvergentem Licht zeigt keine ausgeprägte horizontale Dispersion. Der äufsere Axenwinkel in Luft $2E$ ist

für rotes Licht (Schwingungszahl 665.9)	46°
für Natriumlicht	47°
für blaues Licht (Schwingungszahl 488.5)	48½°

somit $v > \varrho$.

Ammoniumplatosemiäthylenchlorid, $NH_4.Cl_2.Pt.C_2H_4.Cl$ H_2O (Fig. 3) ist mit dem Kaliumsalz isomorph mit sehr annähernd demselben Axenverhältnis

$$\angle \beta = 95^0\,29'$$
$$a:b:c = 0.6456:1:0.8690.$$

Die beobachteten Flächen sind: (100), m (120), m_1 ($1\bar{2}0$), (130), t (102), p ($10\bar{2}$), f(011), ($0\bar{1}1$), y($72\bar{4}$).

Die Krystalle sind zum Teil nach denselben Typen ausgebildet wie beim Kaliumsalze. Der am meisten hervortretende Unterschied ist, dafs die Pyramide ($\bar{2}5\bar{4}$) immer fehlt, während sie beim Kaliumsalz fast immer vorkommt. Bisweilen finden sich sowohl (102) wie ($10\bar{2}$), bisweilen nur erstere. Einzelne Krystalle sind mehr charakteristisch ausgebildet (Fig. 3). Da sie doch selten vorkommen, ist die Enantiomorphie nicht so sicher wie beim Kaliumsalz. Doch gehören alle vorhandenen Krystalle derselben Form an.

	Mittel	Grenzwerte	Zahl der Messungen	Berechnet
*100:120	52° 7′	51° 59½′ – 52° 11′	5	—
*100:102	52° 19′	51° 57′ – 52° 42′	7	—
*$\bar{1}$00:$\bar{1}$02	59° 52′	59° 43′ – 59° 63′	3	—
102:$\bar{1}$02	67° 42′	67° 30′ – 68° 0′	3	67° 49′
120:102	67° 35′	67° 14′ – 67° 54′	3	67° 57′
100:130	63° 8′		1	63° 7½′
102:011	50° 39′		1	50° 13′
$\bar{1}$02:011	51° 42′		1	52° 4′
120:011	55° 43′		1	55° 53′
$\bar{1}$20:011	61° 34′		1	61° 50′
10$\bar{2}$:72$\bar{4}$	38° 23′		1	38° 34′
120:72$\bar{4}$	46° 34′	46° 30′ – 46° 38′	2	46° 40′
$\bar{1}$20:72$\bar{4}$	65° 47′		1	64° 44′

Spez. Gewicht durch Eintauchen in Schwefelkohlenstoff: 2.68. Härte 1 — 2. Deutliche Spaltbarkeit nach (100), sonst fast muschliger Bruch. Farbe und Pleochroismus genau wie beim Kaliumsalz.

Die Krystalle sind optisch 2-axig mit negativem Charakter. Der Plan der optischen Axen senkrecht auf den Plan durch die a- und c-Axen wie beim Kaliumsalz. Die erste Halbierungslinie, die mit der Axe a zusammenfällt, liegt in letztgenanntem Plan und

bildet mit der c-Axe einen Winkel von $8^1/_2{}^0$ im stumpfen Axenwinkel β. Der äufsere Axenwinkel in Luft ist für Natriumlicht

$$2E = 32^1/_2{}^0$$

$$v > \varrho.$$

Bei Anwendung von dem Prisma $(102):(\bar{1}00)$ findet man

$$\gamma = 1.702,$$

ferner einen Brechungsindex $= 1.623$ für eine Richtung, welche im Plan der Axen $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ liegt und mit der ersten derselben einen Winkel von $55°21'$ bildet.

Auch im optischen Verhalten ist somit die Isomorphie mit dem Kaliumsalze sehr hervortretend.

Wie die Darstellung von Zeise's Säure nach dem von ihm angegebenen Verfahren etwas unsicher ist, so ist das auch der Fall mit der Darstellung von Cossa's Platodiammin-Platosemiammin-chlorid nach dem von ihm angewandten, ursprünglich von Reiset angegebenen Verfahren, nämlich mehrstündigem Kochen von Magnussalz mit einer konzentrierten Ammoniumnitratlösung, indem der Punkt, wo man die gröfste Ausbeute der Verbindung erhält, und der, wo man sie gar nicht erhält, einander sehr nahe liegen. Ich habe daher ein anderes Verfahren angewandt, welches Cossa allerdings auch erwähnt,[1] aber nicht als Darstellungsweise, sondern nur um das Verhältnis seiner Säure zum Platosemidiamminchlorid darzulegen, benutzt, nämlich Erhitzen des letztgenannten Salzes mit überschüssiger Salzsäure. Wählt man nämlich hierzu die richtige Menge Salzsäure und die richtige Erwärmungsdauer, so kann man das Salz sogleich rein erhalten.

Man erhitzt 2 g Platosemidiamminchlorid mit 130 ccm normaler Salzsäure (etwa 20 Mol.) auf dem Wasserbade während 30—36 Stunden in einer Flasche, welche von dem Gemisch fast ganz gefüllt und mit einem aufgelegten Uhrglas bedeckt wird. Wenn das Uhrglas gut schliefst und der Hals der Flasche genügend aus dem Wasserbade herausragt, verdampft fast gar kein Wasser. Wenn eine ausgenommene Probe beim Abkühlen bis zu gewöhnlicher Temperatur nicht mehr Platosemidiamminchlorid ausscheidet, wird nach Erkalten eine wässerige Lösung von Platodiamminchlorid (wenig mehr als 1 Mol. auf 2 Mol. Platosemidiamminchlorid) zugesetzt. Hierdurch

[1] *Mem. d. R. Accad. di Torino* [2] **41**, 22.

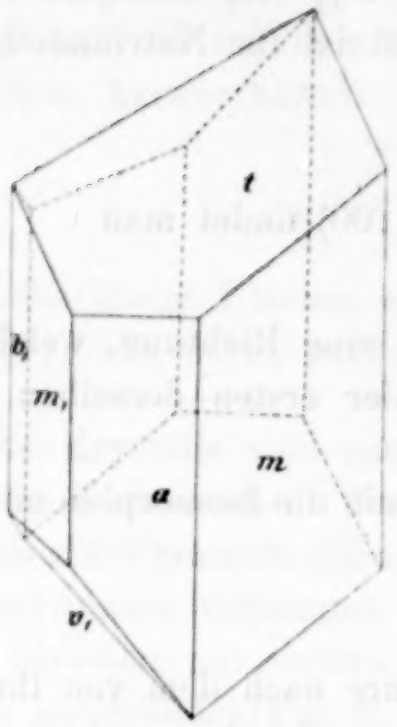


Fig. 1. Zeise's Kaliumsalz.

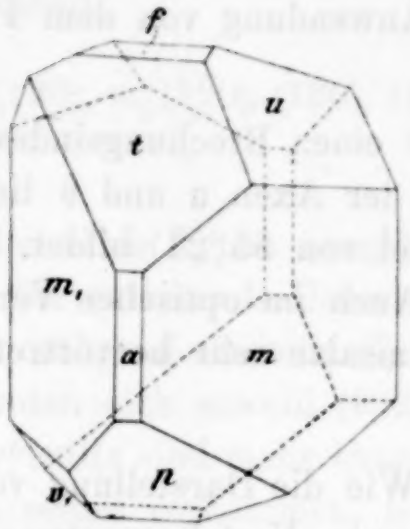


Fig. 2. Zeise's Kaliumsalz.

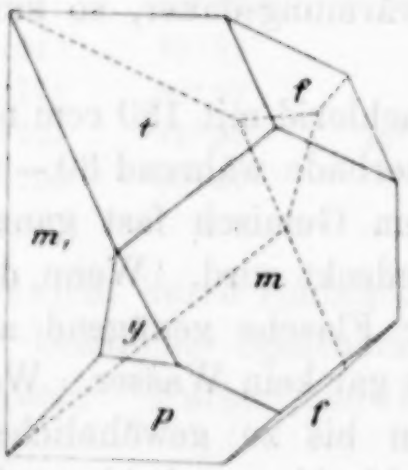


Fig. 3. Zeise's Ammoniumsalz.

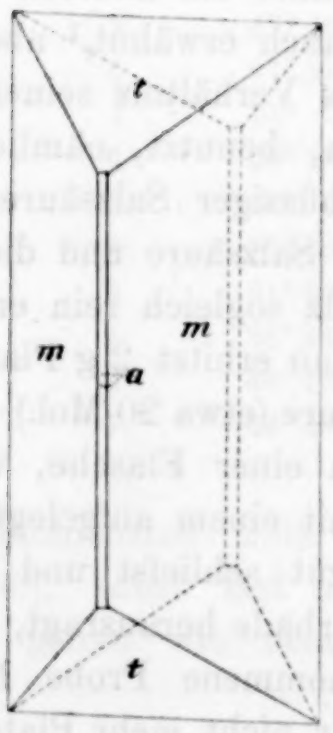


Fig. 4. Cossa's Kaliumsalz.

scheidet sich Cossa's Platodiamminsalz sogleich in glänzenden gelben Blättchen ab, und zwar ohne Beimischung von Magnussalz oder jedenfalls nur mit unerheblichen Spuren desselben. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser bis zu neutraler Reaktion, dann einmal vor der Saugpumpe mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute war in zwei Versuchen 2.50 und 2.55 g (Rechnung 3). Aus der Mutterlauge kann durch Verdunsten mehr Salz gewonnen werden; dasselbe ist aber nicht rein.

Mehr als 36—40 Stunden ist es nicht zweckmäfsig zu erwärmen. Bei einem Versuche mit 5 g Platosemidiamminchlorid, wo ich 50 Stunden erwärmt hattte, war etwas Ammoniumplatinchlorür gebildet worden, so dafs das gefällte Cossa'sche Salz Magnussalz enthielt (doch nur 0.3 g), das beim Lösen des Salzes in siedendem Wasser zurückblieb. Aus dem Filtrat wurden 6.3 g reines Cossasalz gewonnen (Rechnung nach Abzug des erhaltenen Magnussalzes: 7.27). Das Verfahren scheint mir daher sowohl an Sicherheit wie an Ausbeute nicht geringe Vorteile vor dem Reiset'schen zu haben.

Aus dem Platodiamminsalz habe ich genau nach Cossa's Angabe das Kaliumsalz dargestellt. Auch von diesem Salz war Mag. Böggild so freundlich, mir folgende krystallographische Data mitzuteilen:

Kaliumplatosemiamminchlorid, $K.Cl_2.Pt.NH_3.Cl.H_2O$ (Fig. 4 der Tafel), krystallisiert rhombisch (rhombisch-bipyramidale Klasse, Groth). Das Axenverhältnis ist

$$a : b : c = 0.6310 : 1 : 0.8231.$$

Hierdurch sowohl wie durch die Verteilung der Flächen zeigt es grofse Ähnlichkeit mit Zeise's Kaliumsalz. Die beobachteten Flächen, welche sich sehr gut zur Wiedermessung eignen, sind: $a(100)$, $m(120)$, $t(102)$. Die Krystalle sind sämtlich wie Fig. 4 ausgebildet. (100) ist immer sehr schmal und fehlt oftmals.

	Mittel	Grenzwerte	Zahl der Messungen	Berechnet
*120:1$\bar{2}$0	104° 50′	104° 46′ – 104° 55′	4	—
*100:102	56° 53′	56° 47′ – 56° 56′	4	—
120:100	52° 25½′	52° 21′ – 52° 34′	4	52° 25′
102:$\bar{1}$02	66° 16′	66° 11′ – 66° 20′	3	66° 14′
120:102	70° 30′	70° 21′ – 70° 38′	3	70° 32′

Härte 1—2. Keine deutliche Spaltbarkeit. Farbe rotgelb, etwas verschieden in den verschiedenen Partien desselben Krystalls. Der Pleochroismus sehr charakteristisch:

a gelblichrot,
b rötlichgelb,
c kräftig gelb oder rot, bezw. in den mehr gelblichen oder rötlichen Teilen des Krystalls.

Die optische Orientierung ist:

$$\mathfrak{a} = c,$$
$$\mathfrak{b} = a,$$
$$\mathfrak{c} = b.$$

Die spitze Bisectrix ⊥ der $\mathfrak{a}$-Axe; die Krystalle somit optisch negativ; der innere Axenwinkel

$$2V = \text{c. } 64^0.$$

Bei Anwendung der Prismen (100) : ($\bar{1}02$) und (100 : $\bar{1}20$) erhielt man:

$$\alpha = 1.5438,$$
$$\gamma = 1.5754.$$

Die Übereinstimmung mit Zeise's Kaliumsalz zeigt sich somit auch in dem optischen Verhalten, u. a. in der Orientierung der optischen Axen und der Art der Doppelbrechung.

Ammoniumplatosemiamminchlorid, $NH_4.Cl_2.Pt.NH_3.Cl.H_2O$, hat Cossa nicht dargestellt. Da das Salz doch in mehreren Beziehungen Interesse darbietet, habe ich es dargestellt genau wie das Kaliumsalz, somit durch Zersetzen des Platodiamminsalzes mit Ammoniumplatinchlorür. Die nach völligem Erkalten vom Magnussalz filtrierte Flüssigkeit wurde im Wasserbade konzentriert, bis sich Krystalle bildeten, und dann erkalten lassen. Nach 24 Stunden hatte sich ein gelbes, krystallinisches, schwer lösliches Salz, doch nicht in grofser Menge, abgeschieden. Dasselbe war aber Platosemidiamminchlorid, gebildet indem

$$NH_4.Cl_2.Pt.NH_3Cl - HCl = Pt(NH_3)_2Cl_2,$$

ganz in Übereinstimmung mit Cossa's Mitteilung,[1] dafs sich bei längerem Kochen des Kaliumsalzes mit Salmiaklösung Platosemidiamminchlorid ausscheidet.

Das Filtrat vom letztgenannten Salze wurde dann neben Vitriolöl in der Kälte eingeengt, wo das gesuchte Ammoniumsalz sich in ziemlich grofsen, glänzenden, orangeroten Prismen absetzt, genau von der Gestalt des Kaliumsalzes. Das Salz verwittert neben Vitriolöl und verliert dabei sehr langsam 1 Mol. Wasser, welches neben Wasser wieder aufgenommen wird, aber bei 98° aufs neue entweicht.

[1] l. c. S. 17.

Die wässerige Lösung scheidet mit Platodiamminsalz sogleich und fast vollständig das Platodiamminsalz in gelben, glänzenden, quadratischen Tafeln ab.

0.5713 g lufttrockenes Salz verloren neben Vitriolöl sehr langsam 0.0289 g = 5.08 % (Rechnung 5.08), dann nicht mehr, wogen nach 24stündigem Verweilen neben Wasser wieder 0.5713 g und verloren dann in 24 Stunden bei 98° wieder 0.0289 g.

Von besonderer Bedeutung für die Konstitution, welche Zeise's und Cossa's Salzen beizulegen ist, ist ihr Verhalten gegen Silbersalze. Hierüber teilt Cossa[1] mit, dafs überschüssiges Silbernitrat aus der kalten und verdünnten Lösung seines Kaliumsalzes nur $^2/_3$ des Chlors als Chlorsilber abscheidet, nämlich alles im Chlorkalium und die Hälfte des im Platosemiamminchlorid vorhandene. Zeise spricht sich freilich nicht so präzis aus, aber es geht mit voller Sicherheit aus seiner Abhandlung hervor, dafs er, annahm, sein Kaliumsalz verhalte sich ebenso. Während es Cossa nicht gelang, trotz mehrerer Versuche, den mit Chlorkalium verbundenen Teil seines Salzes für sich darzustellen, meint Zeise die Verbindung C_2H_4, $PtCl_2$ als solche dargestellt zu haben (beim Behandeln einer konz. Lösung des Ammoniumsalzes mit Wasserstoffplatinchlorid und geeignetes Einengen des Filtrats vom Platinsalmiak). Er hebt nun stark hervor, dafs die kaltwässerige Lösung dieser Verbindung mit Silbernitrat nur einen Teil des Chlors als Chlorsilber abscheidet, während das Übrige erst aus dem Filtrat gefällt wird nach der vollständigen Zersetzung der darin enthaltenen Verbindung durch Stehenlassen oder Erwärmen. Allerdings teilt er keine Zahlengröfsen mit. Dafs er jedoch annimmt, dafs nur die Hälfte des Chlors in der Kälte als Chlorsilber gefällt wird, ist keinem Zweifel unterworfen. Denn aus dem erwähnten Versuch schliefst er:[2] „alteram chlorinoe partem in hocce connubio [$C_2H_4.PtCl_2$] eo adesse modo quo in chloridis metallicis, alteram vero eodem modo ligatam atque in iis connubiis, quae aether chloricus et aether hydrochloricus vulgo audiunt“ und er giebt daher[3] dieser Verbindung eine solche Formel, dafs die Hälfte des Chlors an Platin, die Hälfte an Äthylen gebunden gedacht wird, somit $Cl.Pt.C_2H_4.Cl$ mit unseren Atomge-

---

[1] *Mem. d. R. Accad. d. Scienze di Torino* [2] **41**, 17; *Z. anorg. Chem.* **14**, 367.

[2] *Progr. acad.* S. 13.

[3] *Progr. acad.* S. 40 unten; *Pogg. Ann.* **21**, 542.

wichten. Da nun auch aus dem Chlorkaliumdoppelsalz nur ein Teil des Chlors in der Kälte durch Silbernitrat gefällt wird[1] und es für ihn natürlich keinem Zweifel unterworfen ist, dafs alles Chlor des Chlorkaliums als Chlorsilber gefällt wird, so ist es klar, dafs auch ZEISE meint, dafs in seinem Kaliumsalz die zwei Drittel des Chlors durch Silbernitrat als Chlorsilber gefällt werden.

In dem letzten Brief, welchen ich von BLOMSTRAND (Sept. 1897) erhielt, schrieb er indes, dafs er Ursache hatte zu glauben, dafs COSSA's Kaliumsalz durch Silbernitrat nicht zersetzt würde, wie COSSA angiebt, nämlich unter Abscheidung von 2 Mol. Chlorsilber, sondern dafs es sich gegen Silbernitrat ganz analog mit Kaliumplatinchlorür verhielt. Während die Reaktion nach COSSA ist:

$$Cl.Pt.NH_3.Cl, KCl + 2\,AgNO_3 = Cl.Pt.NH_3.NO_3 + KNO_3 + 2\,AgCl,$$

sollte sie nach BLOMSTRAND's Meinung sein:

$$K.Cl.Cl.Pt.NH_3.Cl + 2\,AgNO_3 = Ag.Cl.Cl.Cl.Pt.NH_3.NO_3 + AgCl + KNO_3.$$

Es sollten somit nach BLOMSTRAND's Auffassung zwar 2 Mol. Silbernitrat auf 1 Mol. des Kaliumsalzes verbraucht werden, genau wie es COSSA angiebt; während aber der Niederschlag nach COSSA aus 2 Mol. Chlorsilber besteht, sollte er nach BLOMSTRAND ein Gemisch von 1 Mol. Chlorsilber und 1 Mol. des Doppelsalzes Ag.Cl.Cl. $Pt.NH_3.NO_3$ sein.

Ob BLOMSTRAND quantitative Versuche gemacht hat, um seine Auffassung zu stützen, ist nicht bekannt. Aus seinen Ausdrücken im Brief kann nichts geschlossen werden. In seinen nachgelassenen Arbeitsjournalen findet sich, wie Herr Dr. H. LÖNDAHL so freundlich war, mir mitzuteilen, nichts darüber, und im Universitätslaboratorium in LUND, neigt man sich am nächsten der Anschauung zu, dafs er nur irgend einen qualitativen Versuch über die Frage ausgeführt hat. Ein solcher reicht übrigens auch hin, um hier einen bestimmten Eindruck davon zu geben, dafs die Reaktion nicht ganz so, wie COSSA angiebt, verläuft. Denn in diesem Falle sollte 1. der Niederschlag aus weissem Chlorsilber bestehen, 2. die obenstehende Flüssigkeit alles Platin als die Verbindung $Cl.Pt.NH_3.NO_3$ enthalten und daher aller Wahrscheinlichkeit nach gelb sein. Aber keines von beiden trifft zu. Der Niederschlag ist chamoisgelb, die obenstehende Flüssigkeit ist ganz farblos und enthält höchstens Spuren von Platin. Durch einen quantitativen Versuch sollte aber, wenn

[1] *Progr. acad.* S. 19.

Blomstrand's Auffassung die richtige ist, das Gewicht des Niederschlages 158.8% des angewandten (wasserhaltigen) Kaliumsalzes sein, während der Niederschlag, wenn Cossa's Auffassung die richtige ist, nur 76.4% des Gewichtes des Kaliumsalzes betragen sollte. Dieser Versuch scheint daher von entscheidender Bedeutung, und da es unsicher war, ob Blomstrand ihn gethan hatte, und sein Resultat jedenfalls nicht vorliegt, habe ich ihn ausgeführt. Das Ergebnis desselben zeigt, wie aus dem folgenden einleuchten wird, dafs Blomstrand den quantitativen Versuch nicht gemacht haben kann.

0.5245 g Kaliumplatosemiamminchlorid wurden in 50 ccm kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit 24.95 ccm einer Silbernitratlösung, deren 100 ccm = 0.67137 g Cl = 2.0440 Ag, versetzt und der chamoisgelbe Niederschlag nach Umrühren sofort auf einem bei 98° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt.[1] Von dem Filtrat wurden 50 ccm mit einer Kochsalzlösung titriert, davon 20 ccm = 10.75 ccm der angewandten Silberlösung. Es wurden 21.3 ccm Kochsalzlösung = 11.45 ccm Silberlösung gebraucht. Alle 75 ccm Filtrat enthielten somit 17.18 ccm Silberlösung. Zur Bildung des chamoisgelben Salzes waren folglich verbraucht 24.95 ÷ 17.18 = 7.77 ccm Silberlösung = 0.1588 g Silber = 30.28% des Gewichtes des Kaliumsalzes. Der chamoisgelbe Niederschlag wurde nach vollständigem Abtropfen der Mutterlauge einmal mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist von 95% gewaschen, wodurch die Waschflüssigkeit sehr bald silberfrei wurde. Niederschlag + Filtrum wurden bei 98° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Niederschlag wog 0.6010 = 114.58% des Gewichtes des angewandten Kaliumsalzes.

Da dieses Resultat weder mit Blomstrand's noch mit Cossa's Auffassung des Vorgangs stimmte, ersuchte ich Herrn Dr. S. P. L. Sörensen, den Versuch zu wiederholen, ohne ihm jedoch weiteres über mein Resultat mitzuteilen, als dafs es mir unerwartet war. Dr. Sörensen löste dann:

0.4032 g von Cossa's Kaliumsalz in 50 ccm Wasser, versetzte mit 25 ccm derselben Silberlösung, welche ich gebraucht hatte, filtrierte 50 ccm ab und fand, dafs dieselben 11.82 ccm einer Rhodanammoniumlösung brauchten, deren 10 ccm = 10.75 ccm der Silberlösung. Die 50 ccm Filtrat hielten folglich 12.71 ccm, sämtliche 75 ccm somit 19.06 ccm Silberlösung. Zur Bildung des Niederschlags waren hiernach verbraucht 25 ÷ 19.06 = 5.94 ccm Silberlösung = 0.1214 g Ag = 30.11% des Kaliumsalzes. Der Niederschlag wog, wie oben behandelt, 0.4600 g = 114.10% des Kaliumsalzes.

Das Resultat war somit ganz dasselbe wie in meinem Versuch.

Hieraus folgt, dafs der Niederschlag durch einfache Vertauschung von Kalium und Silber entsteht, dafs bei seiner Bildung

[1] Am besten wird dieses mit Wasser befeuchtet und das zuerst Durchlaufende nicht verwendet.

nicht 2 Mol. Silbernitrat, wie sowohl Cossa wie Blomstrand annahmen, sondern nur 1 Mol. verbraucht werden, und dafs die Bildungsgleichung einfach ist:

$$K.Cl.Cl.Pt.NH_3.Cl.H_2O + AgNO_3 = Ag.Cl.Cl.Pt.NH_3.Cl + KNO_3 + H_2O.$$

Hiernach berechnen sich eine verbrauchte Silbermenge von 29.76% des Kaliumsalzes (gef. 30.28 und 30.11 oder 1.05 statt 1 Atom Silber) und ein Gewicht des trockenen Silbersalzes von 113.58% des Kaliumsalzes (gef. 114.58 und 114.10). Der Niederschlag enthält, wie natürlich genug, eine Spur freies Chlorsilber. Der Sicherheit wegen wurden jedoch noch folgende Versuche gemacht:

0.5205 g des Silbersalzes ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.3703 g Pt+Ag = 71.14% (Rechn. 71.04) und 0.5142 AgCl = 24.44% Cl (Rechn. 24.94).

Eine Probe des Silbersalzes wurde mit überschüssiger verdünnter Salmiaklösung zerrieben. Hierdurch entstand Chlorsilber und ein gelbes Filtrat, das mit Platodiamminchlorid sogleich Cossa's Platodiamminsalz in glänzenden quadratischen Tafeln und in reichlicher Menge abschied. Das zurückbleibende Chlorsilber war, mit Ausnahme eines ganz unerheblichen, kaum wägbaren, schwarzen Restes, in kaltem, verdünntem Ammoniak löslich und daraus durch verdünnte Salpetersäure in gewöhnlicher Gestalt fällbar. Das Silbersalz hatte sich daher zersetzt nach der Gleichung:

$$Ag.Cl.Cl.Pt.NH_3.Cl + NH_4Cl = NH_4.Cl.Cl.Pt.NH_3.Cl + AgCl.$$

Diese mir ganz unerwarteten Resultate habe ich anfangs vorigen Jahres Herrn Prof. Cossa mitgeteilt. In seiner Antwort erteilte er sogleich freundlichst den Aufschlufs, dafs er 1890 eine sehr verdünnte Lösung seines Kaliumsalzes mit 3 Mol. Silbernitrat, ebenfalls in verdünnter Lösung, versetzt hatte, sonst aber wie ich verfahren war. Nach Empfang meines Briefes war er so liebenswürdig, den Versuch in konzentrierterer Lösung zu wiederholen und ist dann zu demselben Resultat gelangt wie ich: „Io sono persuaso con Voi“ — schreibt er — „che in soluzioni non troppo diluite si formi realmente il sale argentico AgCl, $Cl.Pt.NH_3.Cl$, ma che questo sale abbia una esistenza poco stabile e si decomponga coll' acqua ..... Ma io credo die potere ancora sostenere che non tutti e tre gli atomi di chloro del mio sale si comportano nello stesso modo, come vorrebbe Werner.“ Das Resultat scheint also zu sein, dafs das in Frage stehende Silberzalz in verdünnten Lösungen, welche freies

Silbernitrat enthalten, sich verhältnismäfsig schnell zersetzt in der Weise, dafs 1 Atom Chlor sich als Chlorsilber ausscheidet, vermutlich unter Bildung der von Blomstrand angenommenen Verbindung, also:

primär: $K.Cl.Cl.Pt.NH_3.Cl + AgNO_3 = Ag.Cl.Cl.Pt.NH_3.Cl + KNO_3$
sekundär: $Ag.Cl.Cl.Pt.NH_3.Cl + AgNO_3 = Ag.Cl.Cl.Pt.NH_3.NO_3 + AgCl$,

so dafs unter diesen Umständen in der That 2 Mol. Silbernitrat verbraucht werden. Es will mir jedoch scheinen, dafs nur der erste, genauer untersuchte Prozefs über die Konstitution des Kaliumsalzes Aufschlufs geben kann, und es mufs zugegeben werden, dafs der ebenso gut mit Werner's wie mit Blomstrand's Theorie stimmt.

So vollständig wie für Cossa's Salz läfst sich nun der Beweis nicht führen, dafs auch Zeise's Säure ein Silbersalz bildet, durch einfache Doppelzersetzung des Kaliumsalzes mit 1 Mol. Silbernitrat entstehend. Dazu ist Zeise's Silbersalz allzu unbeständig und zugleich weit löslicher in Wasser als das Cossa's. Nach folgenden Versuchen kann es doch nicht zweifelhaft sein, dafs beide sich analog verhalten. Eine wässerige Lösung von etwa 0.5 g von Zeise's Kaliumsalz wurde mit genau 1 Mol. Silbersalz versetzt und der sich bildende gelbliche Niederschlag sofort abfiltriert. Das Filtrat hielt Silber als Ion, folglich nicht Chlor als Ion, so dafs 1 Äq. Silbersalz zum Auställen von allem, was überhaupt durch Silbersalze gefällt wird, hinreicht. Der Niederschlag wurde einigemal mit Weingeist von 96% Tr. gewaschen, wodurch etwas gelöst, etwas zersetzt wurde, und an der Luft getrocknet. Er wog dann nur etwa die Hälfte des angewandten Kaliumsalzes und mufs daher weit löslicher in Wasser als Cossa's Silbersalz sein. Der trockene Niederschlag gab mit Salmiaklösung Chlorsilber und ein Filtrat, welches mit Platodiamminchlorid sogleich das Platodiamminsalz von Zeise's Säure in reichlicher Menge abschied. Es war unter dem Mikroskop leicht zu identifizieren, ob auch von einigen Verunreinigungen begleitet.

Wenn aber Zeise's Kaliumsalz hiernach zur Zersetzung nur 1 Äq. Silbernitrat braucht, kommt es mir sehr wahrscheinlich vor, dafs sein „Chloridum platinoe inflammabile", falls es wirklich $Cl.Pt.C_2H_4.Cl$ war, wie er annimmt, nicht nach Analyse, sondern weil es mit Chlorkalium und Chlorammonium bezw. Kalium- und Ammoniumplatosemiäthylenchlorid liefert, gar nicht durch Silbernitrat gefällt werden sollte. Da aber das geschieht, was seine sorgfältig be-

schriebenen Versuche[1] aufser Zweifel setzen, hat diese Verbindung wohl gar nicht die von Zeise angenommene Zusammensetzung, ist aber wahrscheinlich $H.Cl.Cl.Pt.C_2H_4.Cl$, somit eben die den Salzen von Zeise entsprechende Säure. Hiermit stimmen sowohl seine Darstellungsweise der reinen Verbindung (Fällung des Ammoniumsalzes mit Wasserstoffplatinchlorid) wie die Eigenschaften derselben.

Im vorhergehenden ist nachgewiesen worden, dafs den analogen Formeln für Zeise's und Cossa's Salze auffällige Analogien in Eigenschaften entsprechen. Freilich sind die Kalium- (und Ammonium-) Salze der zwei Reihen nicht strikt isomorph, indem die Salze von Zeise monoklin, die von Cossa rhombisch sind, aber sowohl in den Axenverhältnissen, der Verteilung der Flächen, der Orientierung der optischen Axen und der Art der Doppelbrechung findet sich doch grofse Übereinstimmung. Die Ammonium- und Kaliumsalze sind in beiden Reihen leicht löslich und halten sämtlich 1 Mol. Wasser. Auch viele andere Metallsalze sind leicht löslich, nur die Silber- und Thalliumsalze sind in beiden Reihen schwerlöslich, die in Cossa's Reihe jedoch weit schwerlöslicher als die in Zeise's. Die Platodiamminsalze beider Reihen sind fast unlöslich und wasserfrei. Das Ammoniumsalz von Cossa kann aus Peyrone's Chlorid und Salzsäure, das von Zeise aus seinem „gekohlenwasserstofften Platinchlorürammoniak" und Salzsäure erhalten werden, beide nach ganz analogen Gleichungen:

$$Pt(NH_3)(NH_3)Cl_2 + HCl = Pt(NH_3)Cl_2, NH_4Cl$$
$$\text{und} \quad Pt(C_2H_4)(NH_3)Cl_2 + HCl = Pt(C_2H_4)Cl_2, NH_4Cl.$$

Umgekehrt giebt Zeise's Ammoniumsalz mit Ammoniak sein „gekohlenwasserstofftes Platinchlorürammoniak", während Cossa's Peyrone's Chlorid liefert, und auch hier sind die Bildungsgleichungen ganz analog.

Über einige theoretische Schlufsfolgerungen, die aus dem Verhalten von Zeise's und Cossa's Salzen gezogen werden können, welche aber noch einer breiteren experimentellen Unterlage bedürfen, hoffe ich später berichten zu können.

Dagegen will ich doch sogleich zweckmäfsige Darstellungsweisen angeben für die zwei Platinammoniaksalze, welche in obigem Anwendung finden, nämlich Platosemidiamminchlorid und Platodiamminchlorid. Bekanntlich finden sich Angaben genug über beide, aber

[1]) *Prog. acad.* § 15; *Pogg. Ann.* **21**, 509.

keine einzige, welche etwas über die Ausbeute oder über die anzuwendenden Mengen der Rohmaterialien mitteilt. Sie leiden daher an dem nur zu gewöhnlichen Fehler bei Angaben präparativer Methoden, dafs man nie sicher ist, unter denselben Verhältnissen zu arbeiten, wie der Urheber der Methode.

Als Ausgangsmaterial habe ich Ammoniumplatinchlorür von Heräus angewendet. Dasselbe hält eine minimale Menge Magnussalz und 0.9% Wasser, ist aber sons als chemisch rein zu betrachten. Der Preis ist kaum gröfser als der des darin enthaltenen Platins.

Zur Darstellung von Platosemidiammminchlorid löst man 20 g Ammoniumplatinchlorür in 100 cm kaltem Wasser, versetzt die filtrierte Lösung mit 50 ccm $^5/_1$-norm. Ammoniak und stellt das Gemisch in einer mit einem Uhrglas bedeckten Flasche 12—18 Stunden in Eiswasser. Hierdurch entsteht ein Brei von Platosemidiammminchlorid und wenig Magnussalz, während die Flüssigkeit farblos wird. Die gemischten Salze werden unter Saugen mit Eiswasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit mit Kaliumplatinchlorür nicht mehr Magnussalz abscheidet, und dann auf dem Filtrum mit siedendem Wasser behandelt, wo sich das Platosemidiammminchlorid löst, während 0.9 g bis 1 g Magnussalz zurückbleibt. Die gelbe Lösung wird mit $^1/_3$ Vol. halbkonz. Salzsäure versetzt, nach 24 Stunden das Platosemidiammminchlorid abfiltriert, mit Eiswasser, schliefslich mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 10.7 g. Das ammoniakalische (und salmiakhaltige) Filtrat wird im Zug eingetrocknet und auf Platodiammminchlorid aufgearbeitet. Auch kann die ammoniakfreie Lösung zur Fällung von Cossa's Platodiammminsalz ohne Abscheidung des Salmiaks verwendet werden. Bei Fällung eines aliquoten Volums mit Kaliumplatinchlorür und Wägen des gebildeten Magnussalzes fanden sich im ganzen Filtrat 3.44 g wasserfreies Platodiammminchlorid. Man hat somit:

10.70 g $Pt(NH_3)_2Cl_2$	= 13.30 g	$(NH_4)_2PtCl_4$
1.00 g Magnussalz	= 1.24 g	„
3.44 g $Pt(NH_3)_4Cl_2$	= 3.84 g	„
	18.4 g	
Angewandt 20 g $(NH_4)_2PtCl_4$ mit 0.9% Wasser	19.82 g	
	1.42 g Verlust	= 7%.

Zur Darstellung von Platodiammminchlorid von 20 g Ammoniumplatinchlorür verfährt man genau wie oben, aber nach dem 18stündigen Stehen in Eiswasser bringt man 100 ccm 20%igen

Ammoniakwassers in die Flasche und erwärmt das Ganze einige Minuten im Wasserbad, bis alles, mit Ausnahme des Magnussalzes, gelöst ist. Letzteres wird abfiltriert (und wägt wie oben 0.9—1 g), während das ganz farblose Filtrat im Zug eine ganz weifse Salzmasse läfst, ein Gemenge von Platodiamminchlorid und Salmiak. Sie wird in der Schale selbst fein zerrieben und dreimal je mit 100 ccm kaltem Weingeist von 80% Tr. angerührt, wo fast alles Salmiak gelöst wird. Das ungelöste Salz wird in 45 ccm warmem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und nach einigem Abkühlen mit 4 Vol. absolutem Alkohol gefällt. Nach halbstündigem Stehen in kaltem Wasser wird das schneeweifse Salz abfiltriert und vor der Saugpumpe dreimal mit 80% igem und dann einmal mit absolutem Weingeist gewaschen. Es wiegt dann lufttrocken 15.0 g und ist von Salmiak völlig frei (es giebt keine Spur von Ammoniak bei passendem Erwärmen mit Natron).

Die 300 ccm Weingeist, womit das Rohprodukt behandelt wurde, dampft man zur Trockne ein und zieht den Rückstand einmal mit 100, dann einmal mit 50 ccm kaltem Weingeist von 80% Tr. aus. Das Ungelöste wird, zugleich mit dem Verdampfungsrückstand des Waschweingeistes und der Mutterlauge des ersten Produktes, noch mit 40 ccm Weingeist von 80% ausgezogen, der Rückstand in 20 ccm warmem Wasser gelöst, filtriert und wie oben mit 80 ccm absolutem Alkohol gefällt, der Niederschlag wieder in 10 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm absolutem Alkohol gefällt. Wie oben gewaschen und lufttrocken wiegt das zweite Produkt 1.2 g. Man hat somit:

1 g Magnussalz	= 1.24 g	$(NH_4)_2PtCl_4$
16.2 g $Pt(NH_3)_4Cl_2.H_2O$	= 17.16 g	„
	18.4 g	$(NH_4)_2PtCl_4$
Angewandt	19.82 g	„ (vergl. oben)
	1.42 g	Verlust = 7%.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an diesem Orte Herrn Mag. Böggild für seine krystallographischen Bestimmungen und Herrn Dr. S. P. L. Sörensen für freundliche Hilfe bei dem experimentellen Teil dieser Arbeit herzlich zu danken.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, März 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1900.

Einige jodometrische Untersuchungen.

Von

Gunner Jörgensen.

Herr Dr. phil. Franz Fessel[1] hat einen Aufsatz „über jodometrische Säurebestimmung veröffentlicht, welcher in verschiedenen Punkten einen früher von mir publizierten Aufsatz[2] tangiert, von welchem ein Abschnitt in Übersetzung[3] erschien, und da die von Fessel gefundenen Resultate in einigen Fällen im Widerspruch mit den meinigen stehen, fühle ich mich veranlafst, folgendes hierüber vorzubringen, um zu versuchen, die Richtigkeit der von mir früher behaupteten Auffassung dieser Frage zu beweisen.

Die wesentlichste Nichtübereinstimmung liegt in der Frage, inwiefern die Reaktion, welche erfolgt, wenn Jodsäure (oder ein Jodat) in salzsaurer Lösung mit einem Unterschufs an Jodkalium versetzt wird, so zu erklären ist, dafs als Mittelglied Chlorjod gebildet wird oder nicht, nebst inwiefern dieses Chlorjod bewirkt, dafs der Prozefs bei Titration mittels Thiosulfat nicht der allgemeinen jodometrischen Gleichung gemäfs erfolgt.

Zu dem ersteren Punkte bemerke ich, dafs ich nicht eben dieses Umsetzen untersucht habe, nur dafs ich noch weiter gegangen bin, indem ich den Zusatz von Jodkalium durchaus ausgelassen habe, und ferner habe ich nicht das Verhalten bei stark salzsaurer Lösung untersucht, weshalb ich mich nicht darüber ausspreche, inwiefern

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 67.

[2] *Nogle jodometriske Unaersögelser, Oversigt over det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger.* **1897**. 351.

[3] *Z. anorg. Chem.* **19**, 18.

unter den von Fessel angeführten Bedingungen in wässeriger Lösung Chlorjod gebildet werden kann; die Reaktion erfolgt aber, wie sich aus dem Untenstehenden ergiebt, in gleicher Weise, wenn man auch die Anwendung von Salzsäure unterläfst und demnach die Bildung von Chlorjod ausschliefst. Was den zweiten Punkt betrifft, mache ich darauf aufmerksam, dafs bei der Titration nach den von Fessel aufgestellten Gleichungen die Bildung von Chlorjod das endgültige Resultat gar nicht beeinflussen kann, indem der Verbrauch an Thiosulfat der gleiche sein mufs, sei es, dafs man eine intermediäre Bildung von Chlorjod annimmt oder nicht. Zieht man nämlich die von Fessel S. 76 und 77 unten angeführten Gleichungen für das Umsetzen zwischen Chlorjod und Thiosulfat zusammen, so erhält man:

$$2JCl + 4Na_2S_2O_3 = 2NaCl + 2NaJ + 2Na_2S_4O_6$$

und $$2JCl_3 + 8Na_2S_2O_3 = 6NaCl + 2NaJ + 4Na_2S_4O_6.$$

Wäre aber in der Lösung Chlorjod gebildet, mufste wohl dieses nach den folgenden Reaktionen entstanden sein:

$$HJO_3 + 3HCl + 2HJ = 3JCl + 3H_2O$$

und $$2HJO_3 + 9HCl + HJ = 3JCl_3 + 6H_2O.$$

Bei der Gegenwart von genügendem Jodwasserstoff würde man dagegen erhalten:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O.$$

Die Wirkung gegenüber Thiosulfat bleibt demnach die gleiche, sei es, dafs HJO_3 $3J_2$ giebt oder $3JCl$, und sei es, dafs $2HJO_3$ $6J_2$ giebt oder $3JCl_3$, und diese Chlorjodtheorie erklärt sonach nicht den bei Unterschufs an Jodkalium gefundenen abweichenden Verbrauch an Thiosulfat.

Ein ganz anderes Resultat erreicht man dagegen, wenn man davon ausgeht, dafs Thioschwefelsäure durch Einwirkung von Jodsäure oder freiem Jod in Schwefelsäure oxydiert wird, und hier ist meiner Ansicht nach die Erklärung zu suchen, ganz davon abgesehen, ob als Mittelglied Chlorjod gebildet wird oder nicht.

In meinem früher veröffentlichten Aufsatze habe ich nachgewiesen, dafs das Umsetzen, welches erfolgt, wenn Kaliumjodat und Salzsäure mit Natriumthiosulfat versetzt werden, sich durch folgende Gleichungen ausdrücken läfst:

$$KJO_3 + 6HCl + 6Na_2S_2O_3 = KJ + 6NaCl + 3Na_2S_4O_6 + 3H_2O$$

und

$$4KJO_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O + aHCl = 4KJ + 6NaHSO_4 + aHCl,$$

indem die beiden Prozesse in verschiedenen Graden erfolgen, der Zeit gemäfs, wo die Jodsäure auf die Thioschwefelsäure einwirkt.

Diese Versuche habe ich jetzt wiederholt, jedoch bei Anwendung von Schwefelsäure statt Salzsäure, um zu erkennen, ob die Wirkung eine andere werden würde, wenn die Bildung von Chlorjod durchaus ausgeschlossen war.

Die Konzentration der benutzten Lösungen entsprach der bei den früheren Versuchen benutzten, und als Einheit sind auch hier $^1/_{100}$ Milligramm-Moleküle gewählt.

1 ccm enthielt:

1. Die Kaliumjodatlösung . . $3^1/_3$ $^1/_{100}$ Mg.-Mol. = $^1/_{30}$ äquinormal,
2. „ Natriumthiosulfatlösung 10 „ = $^1/_5$ „
3. „ Schwefelsäure . . . . 5 „ = $^1/_{10}$ „
4. „ Natriumhydroxydlösung. 10 „ = $^1/_{10}$ „

indem

1. durch Lösung von 0.7133 g KJO_3 bis auf 100 ccm hergestellt war,
2. durch Lösung von 4.96 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ bis auf 200 ccm hergestellt war,
3. das Ammoniak aus 0.2663 g NH_4Cl neutralisierte 49.8 ccm der Schwefelsäure,
4. auf die Schwefelsäure eingestellt (Phenolphthaleïn).

15 ccm Kaliumjodatlösung, mit 30 ccm Schwefelsäure und genügendem Jodkalium versetzt, sollten demnach theoretisch 30 ccm Natriumsulfatlösung verbrauchen.

Durch Versuche wurde gefunden:

15 ccm Kaliumjodat entsprachen 30 ccm Thiosulfat und
30 ccm Schwefelsäure entsprachen 29.9 ccm Thiosulfat.

Mit diesen Lösungen wurden die folgenden drei Versuche angestellt:

1. 15 ccm KJO_3 + 30 ccm H_2SO_4 wurden nach und nach mit $Na_2S_2O_3$ versetzt, so dafs die ganze Titration 8 Minuten lang dauerte.

2. und 3. Die gleichen Mengen von KJO_3 und H_2SO_4 wurden resp. 30 und 60 Minuten lang mit 3.75 ccm $Na_2S_2O_3$ hingestellt, wonach bis Abfärbung titriert wurde. Beide Flüssigkeiten waren wegen ausgefällten Schwefels oder Jodschwefels trübe, der Übergang war aber ziemlich deutlich. Nach Abfärbung wurde mit NaOH (Phenolphthaleïn) titriert. Es wurden verbraucht:

	ccm $Na_2S_2O_3$:	ccm NaOH:
1.	26.7	5.1
2.	17.4	18.8
3.	15.1	22.5

Berechnet man die Umsetzungen nach dem Thiosulfatverbrauch und benutzt man als Einheit $^1/_{100}$ Milligramm-Moleküle, so erhält man:

	H_2SO_4	+	KJO_3	+	$Na_2S_2O_3$	=	$Na_2S_4O_6$	+	Na_2SO_4	+	H_2SO_4	+	H_2O	+	KJ
	150	+	50	+	300	=	150	+	150	+	0	+	150	+	50
1.	150	+	50	+	267	=	131	+	136	+	24	+	126	+	50
2.	150	+	50	+	174	=	78	+	96	+	90	+	60	+	50
3.	150	+	50	+	151	=	65	+	86	+	106	+	44	+	50
$37.5H_2O$ +	150	+	50	+	37.5	=	0	+	37.5	+	187.5	+	0	+	50

Zuerst ist die Reaktion angeführt, wie sie erfolgen sollte, falls ausschliefslich Tetrathionat gebildet wurde, zuletzt die Reaktion mit Bildung von Sulfat.

Die durch Titration mit Natriumhydroxyd gefundene Menge von freier Schwefelsäure entspricht recht gut der aus dem Thiosulfatverbrauch berechneten, indem folgende Mengen von freier Schwefelsäure als $^1/_{100}$ Milligramm-Moleküle gefunden wurden:

	$Na_2S_2O_3$:	NaOH:
1.	24	25
2.	90	94
3.	106	112

Diese Untersuchungen entsprechen, wie man ersieht, den früher veröffentlichten, so dafs die Reaktion in gleicher Weise erfolgt, sei es, dafs Bedingungen für die Bildung von Chlorjod gegenwärtig sind oder nicht, und das Mengeverhältnis zwischen Schwefelsäure und Tetrathionsäure hängt wesentlich von der Zeit ab, wo die Jodsäure auf die Thioschwefelsäure einwirkt.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs KJELDAHL schon früher eine Modifikation der jodometrischen Säuretitration zur Bestimmung der schwachen Säuren [1] angewandt hat, und dafs die schwachen Säuren ein charakteristisches Verhalten gegenüber Kaliumjodat und Jod-

[1] *Carlsberg Laboratoriets Meddelelser* **4**, 27.

kalium aufweisen, ergiebt sich auch daraus, dafs die Schnelligkeit, mit welcher sie Jod frei machen, im Verhältnis zu ihrem Dissoziationsgrade steht, was ich in meinem obengenannten Aufsatze [1] nachgewiesen habe; aber diese Untersuchungen liegen nur im Dänischen vor.

[1] *Oversigt over det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger. Kopenhagen, 11. April 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1900.

Über Rhodanoxykobaltiake.

Von

E. Mascetti.

Im Anschlufs an die vor kurzem erschienene Mitteilung von A. Miolati „Über Rhodanatokobaltiake“[1] teile ich in folgendem die Resultate einiger Versuche mit, die ich auf Anregung des Hrn. Dr. Miolati selbst ausgeführt habe. J. v. Zawidzki[2] und unabhängig von ihm Miolati hatten beobachtet, dafs durch Oxydation mit Luftsauerstoff einer ammoniakalischen Kobaltlösung bei Anwesenheit von Rhodanammonium mit Leichtigkeit schwarz-grüne Verbindungen entstehen.

Trotzdem bis jetzt von diesen Körpern keine Analysen mitgeteilt worden sind, so könnte man wohl im voraus sagen, dafs sie der Klasse der Oxykobaltiake angehören, denn die Entstehungsbedingungen und die Zersetzbarkeit durch Wasser sprechen dafür.

1. Durch eine stark ammoniakalische Lösung von Kobaltosulfocyanat $Co(Scy)_2$ und überschüssigem Rhodanammonium wurde ein Luftstrom geleitet, nach kurzer Zeit schieden sich aus der braunen Lösung schwarze, wohl ausgebildete, einige Millimeter lange Krystalle ab.

Nach mehreren Stunden wurden sie scharf abgesogen und durch Schwemmen, zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther, möglichst von Mutterlauge befreit.

Nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier waren die vorher schön glänzenden Krystalle matt und dunkel grau-grün geworden. Beim längeren Stehen an der Luft nehmen sie allmählich eine rötliche Färbung an, indem sie gleichzeitig Ammoniak verlieren. Die Analysen wurden mit möglichst rasch getrockneten Krystallen ausgeführt, die immer von verschiedenen Darstellungen herrührten.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 240.

[2] *Z. anorg. Chem.* **22**, 91.

1. 0.4862 g Substanz gaben nach dem Glühen vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz 0.1400 g von Co_3O_4.
2. 0.2732 g Substanz in Salzsäure gelöst und mit Kalihydrat ausgefällt gaben 0.0787 g Co_3O_4.
3. 0.6108 g Substanz gaben 0.1760 g Co_3O_4.
4. 0.3638 g Substanz gaben 0.1018 g Co_3O_4.
5. 0.3859 g Substanz wurden in verdünnter Essigsäure aufgelöst, mit Silbernitrat versetzt und dann schwach mit Salpetersäure angesäuert. Das Silbersulfocyanat wurde bei 110° getrocknet.

   Es wurden somit 0.4638 g AgSCN gewogen.
6. 0.3800 g Substanz gaben 0.4507 g AgSCN.

Oder auf 100 Teile umgerechnet:

	Gefunden:				Berechnet für $Co_2O_2(NH_3)_5(SCN)_4$:
Co	= 21.2	21.2	21.2	20.6	21.3
SCN	= 42.1	41.5			42.0

2. Es wurde Kobaltnitrat statt Kobaltsulfocyanat angewandt, sonst wie unter 1. verfahren. Die abgeschiedenen Krystalle waren nicht so schön ausgebildet, wie die vorher erwähnten, sie hatten eine schmutzige, olivengrüne Farbe, und zersetzten sich viel leichter, indem sie deutlich nach Ammoniak rochen und ziemlich rasch eine rötliche Farbe annahmen.

Die Resultate der Analysen sind die folgenden:

1. 0.6042 g Substanz gaben 0.1708 g Co_3O_4
2. 0.3187 g „ „ 0.1904 g AgSCN
3. 0.4818 g „ „ 0.2909 g AgSCN.

	Gefunden:		Berechnet für $Co_2O_2(NH_3)_{10}(SCN)_2(NO_3)_2$:
Co	= 20.8		21.1
SCN	= 20.9	21.1	20.7

Qualitativ wurde die Anwesenheit des Salpetersäurerestes nachgewiesen.

3. Um zu sehen, ob sich eine dem soeben analysierten Salze analoge Verbindung mit einem Schwefelsäurereste an Stelle der zwei Salpetersäureradikale bildete, habe ich eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat und Rhodanammonium mit Luft oxydiert. Die gebildeten Krystalle sahen und verhielten sich denjenigen, welche vermittelst dem Kobaltsulfocyanat erhalten waren, ganz ähnlich. Eine qualitative Prüfung zeigte in der That, dafs darin nur Spuren von Schwefelsäurerest anwesend waren, was durch die Unmöglichkeit einer gründlichen Reinigung der Krystalle leicht zu erklären ist. Die quantitativen Bestimmungen bewiesen, dafs auch in diesem Falle das Oxykobaltaminsulfocyanat entstanden war.

1. 0.4442 g Substanz gaben 0.1258 g Co_3O_4
2. 0.5106 g „ „ 0.6078 g AgSCN
3. 0.4174 g „ „ 0.7140 g $BaSO_4$

Die Schwefelbestimmung wurde nach LIEBIG durch Schmelzen mit Kali und Salpeter ausgeführt.

Auf 100 Teile umgerechnet erhält man:

Gefunden:	Berechnet für $Co_2O_2(NH_3)_{10}(SCN)_4$:
Co = 21.3	21.3
SCN = 41.7	42.0
S = 23.5	23.2

Die Abscheidung der Verbindung $Co_2O_2(NH_3)_{10}(SCN)_4$ statt einem dem vorher erhaltenen Nitrat analogen Sulfat $Co_2O_2(NH_3)_{10}(SCN)_2SO_4$, könnte leicht Veranlassung zu verschiedenen Spekulationen über die Verteilung der sauren Gruppen in dem Oxykobaltaminmolekül geben. Indessen finde ich, dafs vor der Hand besser ist, einfach anzunehmen, dafs das Oxykobaltaminsulfocyanat sich abscheidet, weil unter den Versuchsbedingungen die schwerlöslichste Verbindung ist.

Rom, Istitutio chimico, April 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1900.

Über das Verhalten eines Gemenges von Benzoldampf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz.

Von

G. Lunge und J. Akunoff.

Mit 2 Figuren im Text.

In dieser Zeitschrift[1] hatte der eine von uns mit Harbeck eine Reihe von Versuchen beschrieben, wonach die Addition von Wasserstoff zu Benzoldampf vermittelst der Kontaktwirkung von Platinschwarz, welche im Falle von Wasserstoff und Äthylen leicht von statten geht, nicht ausführbar war. Beim Überleiten eines Gemenges von Wasserstoff und Benzoldampf über Platinschwarz bei verschiedenen Temperaturen wurden zwar anfangs unbedeutende Kontraktionen gefunden, aber bei öfterer Wiederholung der Versuche unter solchen Umständen, dafs jede Berührung des Gasgemenges im Kautschuk ausgeschlossen war, verschwanden die Kontraktionen bis auf kleine Bruchteile eines Kubikzentimeters und es wurde daraus der Schlufs gezogen, dafs eine merkbare Addition von H_2 zu C_6H_6 nicht stattfinde. Übrigens wurde konstatiert, dafs das Platinschwarz beim Hindurchleiten eines Gemenges im Wasserstoff, Äthylen und Benzoldampf in seiner Wirkung auf die beiden ersten Körper ziemlich rasch abnimmt und daraus und aus den immerhin gefundenen kleinen Kontraktionen gefolgert, dafs vielleicht ganz geringe Mengen von Benzol im Platinschwarz mechanisch kondensiert werden.

Nachträglich wurde der eine von uns durch Herrn Drehschmidt darauf aufmerksam gemacht, dafs dieser gefunden habe, dafs durch Palladiumschwamm (Harbeck und Lunge hatten mit Platinschwarz gearbeitet) nicht nur Äthylen, sondern auch Benzol sich mit Wasserstoff zu Äthan resp. Hexahydrobenzol addiere und

[1] *Z. anorg. Chem.* **16**, 26 ff.

dafs diese Reaktion durch Gegenwart von Kohlenoxyd verhindert werde, wie HARBECK und LUNGE dies bei ihren Versuchen gleichfalls gefunden hatten. DREHSCHMIDT bezog sich hierbei auf seinen Artikel „Gasanalyse“,[1] an welcher Stelle obiges allerdings mit wenigen Worten erwähnt ist. Dafs HARBECK und LUNGE diese Stelle in einer viele Tausende von Seiten zählenden Encyklopädie übersehen hatten, ist wohl verzeihlich; ihr Ersuchen um Auskunft, ob sich an irgend einer anderen Stelle eine ausführlichere Erwähnung obiger Thatsache, oder eine Beschreibung der Versuchsanordnung und Angabe der Versuchszahlen finde, blieb unbeantwortet.

Unter diesen Umstanden konnte es zunächst zweifelhaft erscheinen, ob sich nicht Platinschwarz und Palladiumschwamm bei der betreffenden Reaktion verschieden verhalten. Es konnte aber auch, vor allem bei dem Fehlen aller ausführlicheren Angaben über DREHSCHMITD's Versuche, als nicht ausgeschlossen erscheinen, dafs auch bei Anwendung von Palladium die Addition von Wasserstoff zu Benzol nur eine scheinbare gewesen war, wie sie bei den ersten Versuchen von HARBECK und LUNGE gefunden und damals als durch Versuchsfehler hervorgerufen erklärt worden war. Es möge schon hier bemerkt werden, dafs diese Vermutung nicht zutrifft und dafs wir in die Richtigkeit der Beobachtungen DREHSCHMIDT's keinen Zweifel setzen können, grade infolge der wiederholten Untersuchung des Gegenstandes, welche wir zur Klarstellung der Sachlage angestellt haben und worüber nunmehr berichtet werden soll.[2]

Die Versuchsanordnung war im allgemeinen dieselbe, wie sie von HARBECK und LUNGE angewendet worden war. Als gasanalytischer Apparat diente der mit Kompensationsrohr versehene von DREHSCHMIDT, mit Quecksilberfüllung. Die Ablesungen wurden mittels eines Kathetometers ausgeführt, nachdem das Wasser, welches die Mefsröhre und das Kompensationsrohr in einem Glasmantel umgiebt, jedesmal gut umgerührt worden war. Eine Quecksilberpipette diente zur Aufnahme des Gases; zur Sauerstoffabsorption diente alkalische Pyrogallollösung, zur Benzolabsorption rauchende Schwefelsäure.

Der Wasserstoff wurde aus reinem Zink und Schwefelsäure entwickelt und erst dann in einem Wassergasometer aufgesammelt,

---

[1] MUSPRATT's *Technische Chemie* (4. Aufl.) **3**, 1146.

[2] Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von Herrn AKUNOFF allein ausgeführt worden. G. L.

wenn er sich bei der Prüfung mit Pyrogallol als völlig frei von Sauerstoff erwies. Da jedoch nach einiger Zeit durch das Sperrwasser immer wieder ein wenig Sauerstoff hinein kam, so wurde das Gas vor jedem Versuche durch Pyrogallollösung gereinigt. Es enthielt keine durch Kalilauge oder rauchende Schwefelsäure absorbierbare Bestandteile.

Um Gemische von Wasserstoff und Benzoldampf herzustellen, wurde zwischen das Wasserstoffgasometer *A* (Fig. 1) und das Quecksilbergasometer *B* ein mit reinem Benzol beschicktes Peligotrohr *C* eingeschaltet. Zunächst liefs man das in *C* mit Benzoldampf imprägnierte Gas direkt aus *C* weggehen, bis es sich ganz frei von Sauerstoff erwies. Dann wurde die Verbindung mit dem, etwa 1 l fassenden Gasometer *B* hergestellt und durch vorsichtiges Auslassen von Quecksilber aus dem Rohre *D* das benzolhaltige Wasserstoffgas nach *B* übergesaugt. Die für die einzelnen Versuche dienenden Gasproben wurden aus *B* mittels einer Quecksilberpipette entnommen.

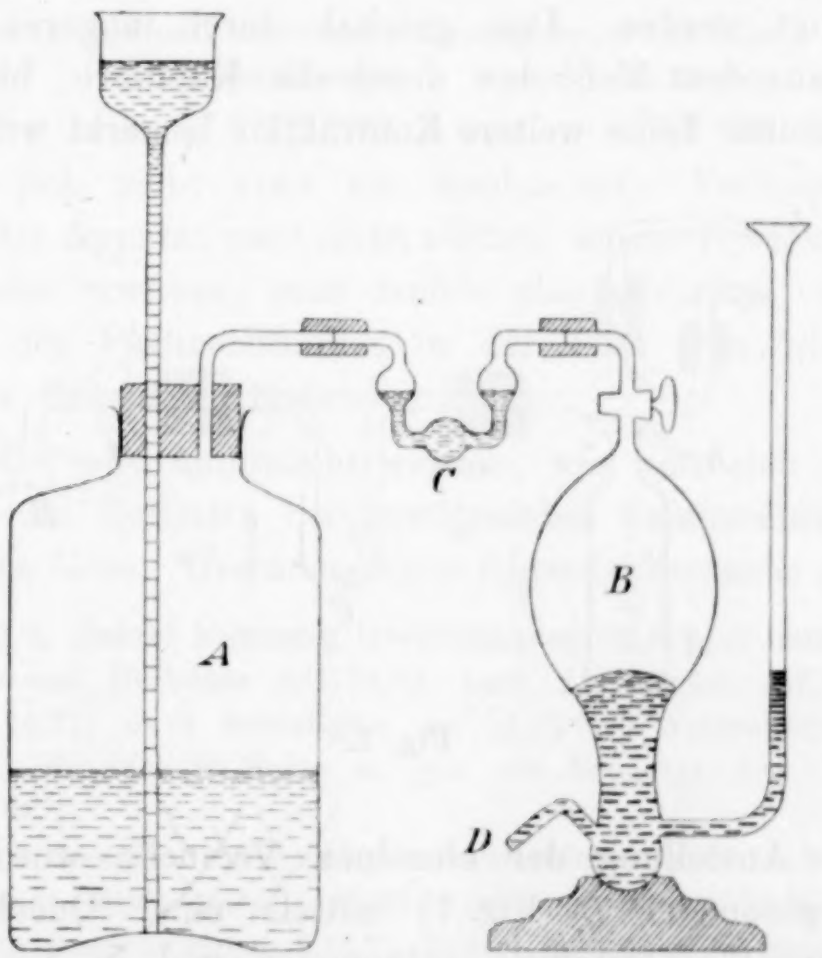


Fig. 1.

Als Kontaktsubstanz diente, wie bei Harbeck und Lunge, nach dem Verfahren von Loew[1] dargestelltes Platinschwarz, das sich in einem U-förmigen Kapillarrohre von 10 cm Länge und 3 mm

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 289.

lichter Weite befand und an beiden Enden mit etwas Glaswolle abgeschlossen war. Die Enden der Kapillare waren, ebenso wie die aller anderen Gasrohre, gut abgeschliffen, um bei der Verbindung die Fugenweite auf das geringste Mafs zu beschränken. Die Verbindungen wurden durch Stopfen aus weichem Kautschuk von 50 mm Länge, 20 mm Durchmesser und 3 mm glatter Bohrung bewirkt, welche letztere, ebenso wie die Rohrenden, mit Glycerin befeuchtet war. Es gelang erst nach Versuchen mit verschiedenen Arten von Stopfen, die Dichtungen vollkommen zu machen, so dafs sie sowohl starkem Drucke, wie auch starkem Saugen widerstanden und auch keine Wirkung des Benzols auf Kautschuk mehr stattfand. In der That traten ganz ähnliche Schwierigkeiten in Bezug auf tadellose Verbindungen der Glasstücke ein, wie sie in der Arbeit von Harbeck und Lunge erwähnt sind, wurden aber ebenso wie damals schliefslich vollständig überwunden.

Vor Beginn der Versuche mufs die Kontaktsubstanz mit Wasserstoff gesättigt werden. Dies geschah durch längeres Durchleiten des Gases aus dem Mefsrohre durch die Kapillare, bis beim Hin- und Zurückleiten keine weitere Kontraktion bemerkt werden konnte.

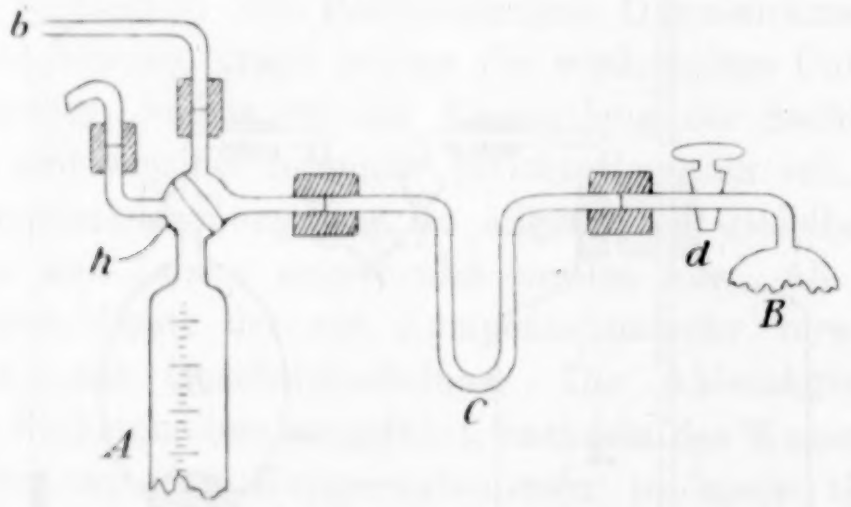


Fig. 2.

Behufs Anstellung der einzelnen Versuche wurde aus dem Quecksilbergasometer *B* (Fig. 1) mittels einer Quecksilberpipette benzolhaltiges Wasserstoffgas entnommen und in das Mefsrohr *A* (Fig. 2) des Drehschmidt-Apparates übertragen. Zunächst wird es zur Befreiung von etwa anwesendem Sauerstoff durch Pyrogallollösung geleitet, nach *A* zurückgeführt und gemessen. Dann wird die mit Wasserstoff gesättigte Platinkapillare *C* zwischen das Mefsrohr *A* und die Quecksilberpipette *B* eingeschaltet, nach passender

Einstellung des Hahnes *h* reines Wasserstoffgas 10 Minuten lang durch das Rohr *b* und die Kapillare *C* geleitet, um alle Luft auszutreiben, und nunmehr das Gasgemisch aus *A* durch *C* hin- und zurückgeleitet. Wenn im Gasgemisch das Benzol bestimmt werden sollte, so geschah dies in bekannter Weise durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure.

Zur Regulierung der Temperatur wurde die Kapillare *C* in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gestellt, auch für Zimmertemperatur; für die Temperatur 100° wurde dieses Wasserbad mit erhitzter Kochsalzlösung beschickt und zur Abhaltung der Wärme von dem Mefsrohre *A* zwischen beiden ein Stück Pappe aufgehängt.

A. Schon die erste als brauchbar anzuerkennende Versuchsreihe, bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Berührung des Gasgemisches mit Kautschuk in oben beschriebener Weise verhindert war, zeigte sehr starke Kontraktionen, nämlich bei dreimaligem Hin- und Herleiten über das Platinschwarz:

1.	Angewandt	99.51 ccm;	Kontraktion	15.93 ccm.
2.	„	88.88 ccm;	„	5.21 ccm.
3.	„	92.34 ccm;	„	7.68 ccm.

Dafs es sich nicht etwa um mechanische Verluste handelt, sondern dafs der Apparat ganz dicht schlofs, wurde durch wiederholte Kontrollversuche erwiesen; man mufste also schliefsen, dafs durch die Wirkung des Platinschwarzes in der That eine Addition von Wasserstoff zu Benzol stattgefunden habe.

B. Es sollte nun untersucht werden, wie weit sich durch oftmaliges Hin- und Herleiten bei gewöhnlicher Temperatur die Kontraktion treiben lasse. Hierüber geben folgende Versuche Aufschlufs.

1. Ein 5.75 % Benzol haltendes Gasvolum von 92.42 ccm hatte sich nach 22maligem Hin- und Herleiten auf 75.03, nach 25maligem auf 74.90, nach 34maligem auf 74.77, nach 40maligem auf 74.77 ccm kontrahiert. Die Gesamtkontraktion, die nach 25 Malen so gut wie beendigt war, betrug also 17.65 ccm = 18.01 %.

2. 67.27 ccm desselben Gasgemisches kontrahierten sich nach 24maligem Überleiten (weiteres nützte nichts) auf 55.29 ccm, also um 17.79 %.

3. 92.42 ccm eines anderen, 8.17 % Benzol haltenden Gasgemisches kontrahierten sich nach 30maligem Überleiten (weiteres nützte nichts) auf 68.41 ccm, also um 25.97 %.

Nehmen wir an, dafs die Kontraktion durch die Bildung von Hexahydrobenzol nach der Gleichung $C_6H_6 + 3H_2$ verursacht worden war, so mufs ein Drittel des dabei verschwundenen Gasvolums dem

Volum des ursprünglich vorhandenen Benzoldampfes entsprechen. Folgende Tabelle zeigt, dafs dies sehr nahezu stimmt.

	Beobachtete Kontraktion %	Nach Bestimmung mit rauchender Schwefelsäure vorhandenes Benzol %	Aus der Kontraktion ber. Benzol %	Differenz %
1.	18.03	5.75	6.01	+0.26
2.	17.79	5.75	5.93	+0.18
3.	25.97	8.17	8.66	+0.49

Selbst nach mehrmaligem Gebrauche hatte also die Wirkung des Platinschwarzes nicht abgenommen, und hatte dieses, allerdings erst bei oftmaligem Überleiten des Gasgemisches, schon bei gewöhnlicher Temperatur die Umwandlung im Benzol in Hexahydrobenzol bewirkt.

C. Die nächsten Versuche wurden bei etwas über 100° angestellt, um die Wirkung einer höheren Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu studieren. Zu diesem Zwecke wurde die Kapillare während des Überleitens in siedender Kochsalzlösung gehalten, dann durch kaltes Wasser auf Zimmertemperatur gebracht und das Gasvolum bei gewöhnlicher Temperatur abgelesen.

1. 98.62 ccm von 8.17 % Benzolgehalt kontrahierten sich schon nach 3maligem Überleiten auf 73.81, nach 15maligem auf 73.17 ccm, im ganzen also um 25.79 %.

2. 96.60 ccm ergaben nach 9maligem Überleiten 71.69 ccm, also 25.78 % Kontraktion.

3. 105.36 ccm nach 9maligem Überleiten = 77.83 ccm, also 26.13 %.

Die Reaktion geht also bei dieser Temperatur in der That ganz bedeutend schneller vor sich und ist schon nach dreimaligem Überleiten fast vollendet. Statt des nach der Analyse vorhandenen Gehaltes an Benzol von 8.17 % berechnet man aus den Kontraktionen: 8.59—8.59—8.71 %, also um 0.42—0.42—0.54 % zu hoch.

Man fand also immer durch die Kontraktion einen um wenig zu hohen Benzolgehalt, namentlich bei 100°. Dies kommt vermutlich daher, dafs bei dem häufigen Hin- und Herleiten doch etwas Benzol in dem zur Verbindung dienenden Kautschuk aufgenommen wurde, trotzdem die Fugen auf ein Minimum reduziert waren und das Kautschuk aufserdem durch Bestreichen mit Glycerin geschützt worden war. Bei den späteren Versuchen wurde das Kautschuk vor jedem einzelnen Versuche noch gründlicher mit Glycerin be-

strichen und dadurch in der That jene Differenzen selbst bei 100° so gut wie vollständig beseitigt.

Da nach den Ergebnissen der bisherigen Versuche anzunehmen war, dafs sämtliches ursprünglich vorhandenes Benzol zuletzt in Hexahydrobenzol übergegangen ist, dieser Körper aber ebenfalls durch rauchende Schwefelsäure aufgenommen wird, so wurde in einigen Fällen der Gasrest mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Es stellte sich heraus, dafs hierzu längere Zeit erforderlich ist. 5 Minuten genügten nicht, aber 20 Minuten. Hierbei reduzierte sich der bei dem Versuche *C*1 verbliebene Gasrest von 73.87 ccm auf 66.44 ccm. Da das ursprüngliche Gasvolum 98.62 ccm mit 8.17 % Benzol betrug, so macht obige Kontraktion im ganzen 32.63 % aus, also $^1/_4$ davon = 8.16 %, oder so gut wie genau so viel, als die Berechnung nach der Gasanalyse ergeben hatte.

Man könne hierauf vielleicht eine gasanalytische Trennung von Benzol und Äthylen gründen. Wenn man nach Zusatz eines Überschusses von Wasserstoff die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe durch Hin- und Herleiten über Platinschwarz in Hexahydrobenzol und Äthan vorgenommen hat, so könne man das erstere durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure von dem dadurch nicht angegriffenen Äthan trennen und aus der Kontraktion auf das Volum des ursprünglich vorhandenen Benzols schliefsen.

Wie ist nun die Thatsache zu erklären, dafs wir die Addition von Wasserstoff zu Benzol durch Kontaktwirkung mit Platinschwarz ohne Schwierigkeit bis zu Hexahydrobenzol treiben konnten, während bei den früheren Versuchen des einen von uns (mit Harbeck) das Platinschwarz eine solche Wirkung nicht ausgeübt hatte? Dafs bei diesen früheren Versuchen nicht etwa ein experimenteller Irrtum oder vielmehr eine Kette von solchen obgewaltet haben konnte, zeigt schon eine oberflächliche Betrachtung der damals erhaltenen Ergebnisse; jeder Irrtum hätte doch nur zu Gasverlusten, aber nicht zu Beobachtungen einer Konstanz des Volumens führen können.

Soviel ist von vornherein klar, dafs unser Platinschwarz bedeutend stärkere Kontaktwirkung besafs, als das in demselben Laboratorium einige Jahre früher nach derselben Vorschrift, aber von einem anderen Manipulator (Harbeck) dargestellte, und es handelte sich darum, womöglich den Grund dieser Abweichung zu erforschen.

Da Harbeck und Lunge eine und dieselbe Platinkapillare zuerst für ihre Versuche mit Äthylen und dann für diejenigen mit Benzol angewendet hatten, so war es denkbar, dafs das Platin-

schwarz durch den Gebrauch für Äthylen seine Wirkung auf Benzol einbüfst, gerade wie durch die Gegenwart von Kohlenoxyd.[1] Zu diesem Zwecke wurde aus Äthylenbromid und reinem Zink, unter Zusatz von etwas Äthylalkohol, Äthylen dargestellt, durch Wasser und mäfsig konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und mit Wasserstoff gemengt. Die von uns bei den früheren Versuchen mit Benzol gebrauchte Kapillare bewirkte schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne weiteres die Umwandlung des Äthylens in Äthan. Nun wurde eine neue Kapillare mit Platinmohr beschickt, mit Wasserstoff gesättigt und darauf zu fünf Operationen so viel äthylenhaltiger Wasserstoff darüber geleitet, bis etwa 200 ccm Äthylen in Äthan umgewandelt worden waren. Jetzt wurden damit mehrere Versuche mit Gemischen von Benzoldampf in Wasserstoff gemacht, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei 100°. Hierbei wurden, wie oben erwähnt, die Gummiverbindungen besser als früher durch Bestreichen mit Glycerin geschützt. Der Erfolg zeigte sich darin, dafs die beobachteten Kontraktionen jetzt weit besser als früher mit den aus der Analyse berechneten stimmten, nämlich:

D.	Beobachtet	Berechnet	Differenz
1.	8.26	8.25	0.01 (gew. Temp.)
2.	8.47	8.25	0.22 (bei 100°)
3.	8.32	8.25	0.07 (gew. Temp.)

Die vorherige Behandlung mit Äthylen hatte also unserem neuen Platinschwarz seine Aktivität für Benzol nicht benommen.

Harbeck und Lunge hatten selbst bemerkt, dafs ihre Kapillaren bei Behandlung mit einem Gemisch von Äthylen, Benzol und Wasserstoff sehr bald unbrauchbar wurden.[1] Dafs auch bei dem von uns angewandten Platinschwarz nach längerem Gebrauche eine bedeutende Abschwächung der Wirksamkeit eintrat, werden wir später sehen. Hieraus können wir jedenfalls den Schlufs ziehen, dafs das von Harbeck und Lunge angewendete Platinschwarz infolge einer kleinen, jetzt nicht mehr zu kontrollierenden Abweichung in der Art seiner Darstellung von vornherein weniger aktiv als das von uns benutzte war und seine Wirksamkeit bei den früheren Versuchen mit Äthylen fast vollständig eingebüfst hatte. Daher kam es, dafs sie bei Benzol zunächst ganz geringe Kontraktionen be-

[1] Vergl. Harbeck und Lunge, *Z. anorg. Chem.* **16**, 50 ff.

[2] A. a. O. S. 38.

merkten, die sie auf Zurückhaltung von ein wenig Benzol durch das Platinschwarz zurückführten,[1] und die dann völlig ausblieben.

Wir haben weiterhin Versuche über das Verhalten eines Gemisches von Wasserstoff und Benzoldampf auf Palladiumschwarz angestellt, besonders auch aus dem Grunde, weil DREHSCHMIDT nicht mit Platin, sondern mit Palladium (als „Schwamm") gearbeitet hatte, wobei das Benzol in Hexahydrobenzol übergehen soll. Unsere Versuche wurden angestellt mit Palladiumschwarz, dargestellt nach dem Verfahren von LOEW, und zwar genau in derselben Weise, wie die oben beschriebenen. Das Palladium zeigte sich bedeutend aktiver als das Platin, insofern, als die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur schon nach sechsmaligem Hin- und Herleiten beendigt war. Höchst überraschend aber ist es, dafs die Addition von Wasserstoff zu Benzol in diesem Falle auf der Stufe von Tetrahydrobenzol stehen bleibt. Auf je 2 Vol. C_6H_6 verschwanden nur 4 Vol. Wasserstoff. Die nachfolgend angeführten Versuche (*E*) lassen hierüber keinen Zweifel. Sie wurden angestellt mit einem Gasgemisch, das nach der Analyse mittels rauchender Schwefelsäure 5.68% Benzol enthielt, und das Überleiten wurde jedesmal sechsmal durchgeführt.

	Angewandtes Gasvolum ccm	Kontraktion ccm	Kontraktion %	Benzol vorhanden %	Benzol ber. durch Division der Kontraktion mit 2 %	Differenz %
1.	82.02	72.94	11.07	5.68	5.53	−0.15
2.	87.13	77.30	11.28	5.68	5.64	−0.04
3.	85.57	9.24	10.80	5.68	5.40	−0.28
4.	86.61	9.75	11.26	5.68	5.63	−0.05
5.	84.09	9.28	11.04	5.68	5.52	−0.16

Wir können also bestätigen, dafs durch Kontaktwirkung des Palladiums Wasserstoff zu Benzol addiert wird, aber jedenfalls bei gewöhnlicher Temperatur nur bis zur Bildung von Tetrahydrobenzol, während DREHSCHMIDT eine auf Hexahydrobenzol deutende Kontraktion beobachtet haben will. Da, wie oben bemerkt, irgend welche Zahlenangaben oder genauere Beschreibungen über seine

[1] A. a. O. S. 38.

Versuche uns nicht zugänglich waren, so können wir keine Erklärung dieser Abweichung geben und nur vermuten, dafs auch hier vielleicht die Art und Weise der Darstellung der Kontaktsubstanz eine Rolle spielen mag.

Es sei noch erwähnt, dafs bei den Versuchen mit Platinschwarz, welche so vielmaliges Hin- und Herleiten beanspruchten, nicht etwa an dem Punkte, wo die Reaktion bis zur Bildung von Tetrahydrobenzol vorgeschritten war, ein Stillstand und erst später ein weiteres Fortschreiten der Kontraktionen eintrat, vielmehr gingen diese stetig bis zur Bildung von C_6H_{12} vor sich.

Zur völligen Sicherstellung der bisher beschriebenen Ergebnisse schien es allerdings wünschenswert, die aus den Volumkontraktionen geschlossene Bildung von hydrierten Benzolen durch Darstellung der letzteren in Substanz positiv nachzuweisen. Die ziemlich langwierige, auf dieses Ziel verwendete Arbeit ist freilich fruchtlos geblieben und soll deshalb nur ganz kurz beschrieben werden; sie hat aber beiläufig zur näheren Kenntnis der Abschwächung der Kontaktwirkung geführt und dadurch einen bestimmteren Fingerzeig für die Ursache der Abweichungen in den Resultaten verschiedener Chemiker auf diesem Gebiete geliefert.

Der Gang der Versuche war folgender. Reiner Wasserstoff wurde aus einem gewöhnlichen, mit Wasser abgeschlossenen Glasgasometer *A* durch ein mit Benzol beschicktes Peligotrohr *a* und dann durch eine Platinschwarz resp. Palladiumschwarz enthaltende Kapillare geleitet. Das austretende Gasgemisch durchstrich dann ein zweites Peligotrohr *b*, das mit Eiswasser umgeben war, um die Dämpfe zu kondensieren, und gelangte dann in ein zweites grofses Glasgasometer *B*, wo sich fast reiner Wasserstoff ansammelte. Wenn aller Wasserstoff aus *A* ausgetrieben war, wurden die Rollen vertauscht; der Wasserstoff wurde nunmehr aus *B* über die in *b* kondensierten Kohlenwasserstoffe durch die Kontaktsubstanz geleitet, in dem Peligotrohre *a* abgekühlt und der Rest in *A* aufgesammelt. Hierauf verfuhr man wieder wie das erste Mal, und so fort. So ging also kein Wasserstoff verloren und die Operation konnte beliebig oft, abwechselnd nach der einen oder anderen Richtung ausgeführt werden.

Zuerst wurde dabei eine zu den früheren Versuchen verwendete Platinkapillare gebraucht. Es stellte sich aber heraus, dafs diese nunmehr ihre Wirksamkeit grofsenteils eingebüfst hatte. Ein Gemisch von 7.50% Benzolgehalt erfuhr bei 18maligem Durch-

leiten bei gewöhnlicher Temperatur nur eine Kontraktion von 2.61 ccm auf 86.26 ccm des Gasgemisches, bei weiterem 25maligen Durchleiten bei 100° nur noch um weitere 2.97%, im ganzen also nur um 5.58 ccm, während eine Kontraktion um 19.40 ccm hätte eintreten sollen.

Es wurde nun versucht, die Wirksamkeit der Kapillare dadurch aufzufrischen, dafs man einige Zeitlang bei 100° reinen Wasserstoff darüber leitete. Dies wirkte nur teilweise; sehr gut dagegen wirkt einstündiges Erwärmen im Ölbade auf 150° unter Darüberleiten eines Luftstromes; 64.57 ccm des obigen Gasgemisches, über die so behandelte Kapillare 12mal im Apparate (Fig. 2) hin- und hergeleitet, reduzierten sich auf 52.69 ccm; aber nach weiterem Darüberleiten von 5 l benzolhaltigem Wasserstoff mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung und Prüfung vermittelst des Apparates (Fig. 2) wurden bei 100° 98.32 ccm nach 12maligem Durchleiten über die Kontaktmasse nur auf 96.58 ccm reduziert, woraus folgt, dafs jene 5 l Gas die Kontaktmasse wieder fast unthätig gemacht hatten.

Ganz ähnlich verhielt sich eine frisch bereitete Platinkapillare, welche ursprünglich nach 15maligem Überleiten 85.61 ccm des Benzolwasserstoffgemisches auf 62.78 ccm reduzierte. Als nun 8 Liter des Gasgemisches darüber geleitet worden waren und die Wirksamkeit von neuem im Apparat (Fig. 2) geprüft wurde, so fielen nach 9maligem Durchleiten 89.76 ccm nur auf 86.85 ccm. Durch längeres Überleiten von reinem Wasserstoffgas nahm die Kontaktwirkung wieder zu, fiel aber schon nach Überleiten einiger Liter benzolhaltigen Wasserstoffgases wieder ganz stark ab.

Es zeigt sich also, dafs nach längerer Behandlung mit benzolhaltigem Wasserstoff das Platinschwarz seine Kontaktwirkung einbüfst, die man ihm erst durch „Auffrischung“ mit reinem Wasserstoff wieder geben kann. Vielleicht kommt dies von dem schon von Harbeck und Lunge[1] vermuteten Umstande, dafs etwas Benzol sich in den Poren des Metalles verdichtet und dessen Oberfläche allmählich gegenüber den Gasen abschliefst. Beim „Auffrischen“ wird dieses verdichtete Benzol wieder allmählich weggespült und die Kontaktwirkung der Metalloberfläche kann wieder zur Geltung kommen.

Palladium wirkt auch im vorliegenden Falle besser als Platin;

[1] A. a. O.

aber auch beim Palladium ist es nicht möglich, längere Zeit ohne allzustarke Abschwächung der Kontaktwirkung zu arbeiten. Es mufste also darauf Verzicht geleistet werden, bei Anwendung gröfserer Mengen des Gasgemisches das Benzol vollständig zu hydrieren, und mufste man bei teilweiser Umwandlung stehen bleiben. Leider ist eine Trennung der einzelnen Substanzen des so entstehenden Flüssigkeitsgemisches durch Fraktionierung unmöglich, da die Siedepunkte dicht bei einander liegen (Benzol bei 79.5°, Tetrahydrobenzol bei 80.0°, Hexahydrobenzol bei 79°). Es wurde daher eine Elementaranalyse der mit Platinschwarzreaktionsgemisch durch Abkühlung erhaltenen Flüssigkeit angestellt, welche 7.82% Wasserstoff und 92.18% Kohlenstoff ergab. Reines Benzol hat 7.64% Wasserstoff, Hexahydrobenzol 14.29%; wollten wir danach aus dem Wasserstoffgehalte von 7.82% unseres Reaktionsgemisches seinen Gehalt an Hexahydrobenzol berechnen, so würden 2.72% davon herauskommen. Mit Palladiumschwarz gelang es, ein Reaktionsgemisch von 8.20% Wasserstoffgehalt zu erlangen, was nach derselben Art der Berechnung 12.5% Hexahydrobenzol entsprechen würde. Es liegt auf der Hand, dafs solche Berechnungen viel zu grofse Unsicherheit haben, um daraus mehr schliefsen zu können, als dafs in dem Gemische in der That Körper vorhanden waren, welche mehr Wasserstoff als Benzol enthalten.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, April 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1900.

Untersuchungen über Manganverbindungen.

Von

Odin T. Christensen.

I.

Über Ammoniumpermanganat.

Vor einigen Jahren habe ich zur Darstellung verschiedener Manganiverbindungen die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und einem Manganosalz in Gegenwart eines Überschusses der betreffenden Säure empfohlen,[1] indem die zwei Manganoxyde Mn_2O_7 und MnO dabei nach der Gleichung $Mn_2O_7 + 8MnO = 5Mn_2O_3$ reagierten.

Die Anwendung von Kaliumpermanganat zu dieser Reaktion ist jedoch nicht immer zweckmäfsig, denn die dabei erhaltenen Produkte sind oft kaliumhaltig, und wenn man als Manganosalz das Sulfat verwendet, wird auch leicht etwas Schwefelsäure von dem entstandenen Manganisalz zurückgehalten, besonders wenn dieses in Wasser unlöslich ist.

Das erwähnte Prinzip ist indessen zweckmäfsig, namentlich weil es möglich ist, durch Anwendung der berechneten Mengen von Permanganat und Manganosalz den beabsichtigten Oxydationsgrad des Mangans genau zu erreichen. Es entstand also die Aufgabe, ein Permanganat, dessen Metall, und ein Manganosalz, dessen Säure sich leicht von den gebildeten Produkten entfernen liefsen, zu verwenden. Von vorn herein liefs sich annehmen, dafs Ammoniumpermanganat und Manganoacetat mit Vorteil angewandt werden konnten, indem sowohl Ammoniak als Essigsäure wahrscheinlich sich

[1] *Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selskabs Forhandl.* **1896**, 94—112. Meine früheren Abhandlungen über Manganverbindungen finden sich im *Journ. pr. Chem.* (N. F.) (1883) **28**, 1; (1886) **34**, 41; (1887) **35**, 57, 161 und 541.

leicht aus den Produkten entfernen lassen würden. Manganoacetat läfst sich leicht erhalten. Dagegen mufste ich, um gröfsere Mengen von Ammoniumpermanganat zu erhalten, die für die Darstellung dieser Verbindung früher angegebenen Methoden durchprobieren. Bei den Untersuchungen über dieses Permanganat zeigte es sich, dafs es mehrere interessante und eigentümliche Eigenschaften besitzt, welche früher nicht hinlänglich beachtet und zum Teil gar nicht bemerkt worden sind.

Dieser Abschnitt meiner Arbeit bespricht ausschliefslich das Ammoniumpermanganat, seine Darstellung und seine Zersetzungsprodukte unter verschiedenen Bedingungen.

Ammoniumpermanganat, NH_4MnO_4.

Mitscherlich[1] hat dieses Salz durch Behandlung von feingepulvertem Silberpermanganat mit einer Chlorammoniumlösung erhalten. Diese Methode giebt ein reines Produkt, leidet aber an der Unannehmlichkeit, dafs das Chlorsilber, welches bei der Reaktion gebildet wird, sogleich einen grofsen Teil des festen Silberpermanganats einhüllt und dadurch die Einwirkung dieser Verbindung auf die Salmiaklösung bedeutend hemmt, selbst wenn man nach Mitscherlich's Vorschrift das Permanganat lange mit dieser Lösung verreibt. Selbstverständlich kann man dieser Unannehmlichkeit entgehen, indem man sowohl das Silberpermanganat als das Chlorammonium in warmem Wasser bei 70° löst und dann die Lösungen vermischt; da aber das Silbersalz sehr schwerlöslich ist, erfordert es viel Wasser zur Lösung, und man erhält eine ziemlich verdünnte Lösung von Ammoniumpermanganat, was bei der Darstellung gröfserer Mengen dieses Salzes nicht angenehm ist, besonders weil das Salz bei anhaltendem Eindampfen seiner Lösung teilweise zersetzt wird. Dazu kommt die schliefsliche Aufarbeitung des als Nebenprodukt erhaltenen Chlorsilbers. Mit Vorteil habe ich Mitscherlich's Methode angewandt, wenn ich kleinere Mengen von reinem Ammoniumpermanganat brauchte.

Aschoff[2] benutzte zur Darstellung von löslichen Permanganaten entweder Mitscherlich's Methode oder die Einwirkung von Baryumpermanganat auf das betreffende Sulfat. Das Baryumsalz stellte er aus dem Silbersalz und Chlorbaryum dar, und die Darstellung des Ammoniumsalzes wird dadurch noch weitläufiger.

---

[1] *Pogg. Ann.* (1832) **25**, 296.

[2] Über die Übermangansäure (Dissert. Göttingen), Berlin 1861, S. 34.

R. Böttger[1] gab eine Methode zur Darstellung von Baryummanganat an und bereitete dann Baryumpermanganat aus diesem Salze durch Einwirkung von Kohlensäure; er empfiehlt zur Darstellung von Ammoniumpermanganat besonders die Doppeltzersetzung zwischen Ammoniumsulfat und Baryumpermanganat — eine Methode, welche vor wenigen Jahren wieder von W. Muthmann[2] in Vorschlag gebracht worden ist, indem dieser Chemiker gleichzeitig eine leichtere Darstellungsweise für das Baryumsalz mit Kaliumpermanganat als Ausgangsmaterial beschrieb.

Am Schlufs seiner Abhandlung führt Böttger[3] mit wenigen Worten an, dafs man auch Ammoniumpermangnat durch Versetzen einer Lösung von Kaliumpermanganat mit überschüssigem Salmiak und Eindampfen der Mischung bis zur gehörigen Krystallisation erhalten kann; dazu bemerkt er, dafs man, um das Salz rein zu haben, nur ein einziges Mal umzukrystallisieren nötig hat. —

Es ist einleuchtend dafs die letztgenannte Methode — ihre Richtigkeit vorausgesetzt, — unbedingt vorzuziehen ist, wenn gröfsere Mengen von Ammoniumpermanganat erforderlich sind. Da Böttger indessen nichts näheres über die Ausführung der Methode oder die angewandten Mengenverhältnisse angiebt, habe ich die Methode näher durchprobiert und durchgearbeitet. Dabei hat sich folgendes Verfahren als zweckmäfsig erwiesen:

3 Liter Wasser werden im Wasserbade auf 70—80° erhitzt, dann werden unter Umrühren 160 g grob gepulvertes Kaliumpermanganat hinzugefügt, und das Erhitzen wird fortgesetzt, bis alles gelöst worden ist. Ist dieses mit Sicherheit konstatiert, dann fügt man unter Umrühren zur heifsen Lösung 440 g reinen trublierten Salmiak. Dies ist ca. die 8 fache der nach der Gleichung:

$$KMnO_4 + NH_4Cl = KCl + NH_4MnO_4$$

berechneten Menge; ein so bedeutender Überschufs von Salmiak wird angewandt, um sogleich bei der ersten Krystallisation das Ammoniumpermanganat so wenig kaliumhaltig als möglich zu erhalten.

Das Gemisch wird nun auf dem Wasserbade bei 70° unter wiederholter Umrührung eingedampft, bis sein Volum ca. 16—1700 ccm beträgt. Dabei tritt einige Zersetzung ein, indem sich eine verhältnismäfsig geringe Menge von höherem Manganoxyd ausscheidet und

---

[1] *Journ. pr. Chem.* (1863) **90**, 156 ff.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1893**, 1016.

[3] l. c.

auf dem Boden der Schale sich absetzt. Diese Zersetzung ist jedoch geringer, wenn das Eindampfen wie beschrieben bei 70° im Wasserbade stattfindet, als wenn es über offenem Feuer vorgenommen wird; selbstverständlich ist sie bedeutender wenn das angewandte Chlorammonium reduzierende Stoffe enthält. — Wen ndie Lösung auf 16—1700 ccm eingedampft worden ist, läfst man sie einige Minuten ruhig stehen und gieſst sie dann von dem ausgeschiedenen höheren Manganoxyd in ein Becherglas über. In diesem Glase bleibt sie bis zum nächsten Tage stehen.

Beim Abgieſsen der Mutterlauge wird man dann finden, dafs reichliche Mengen von Ammoniumpermanganat auskrystallisiert sind. Bei der Krystallisation in einem hohen Becherglase erreichen die Krystalle oft Längen von 5—10 cm und sind aufserordentlich schön. Die ursprüngliche Lösung darf bei der ersten Krystallisation nicht mehr als auf 16—1700 ccm eingedampft werden, denn bei weiterem Eindampfen und Abkühlen scheidet sich zugleich Salmiak ab. Die Mutterlauge kann durch vorsichtiges Eindampfen auf ca. 1500 ccm ein wenig mehr krystallisiertes Permanganat geben, welches jedoch für sich gesammelt werden mufs. — Die gesammelte Ausbeute an rohem Ammoniumpermanganat ist ca. 100 g, der Rest bleibt in der Mutterlauge.

Das Produkt wird sofort durch Umkrystallisation gereinigt. Am zweckmäfsigten trennt man nach Abgieſsen der Mutterlauge die grofsen Krystalle von den kleineren, die sich auf dem Boden des Becherglases ausgeschieden haben und oft mit unlöslichen, höheren Manganoxyden verunreinigt sind. Die gröfseren Krystalle werden gesondert umkrystallisiert, indem man zuerst 6—7 mal soviel Wasser auf dem Wasserbade bis auf 60—70° erwärmt und dann die Krystalle unter Umrühren hineinbringt; die gebildete Lösung wird bei derselben Temperatur auf ein etwas kleineres Volum eingedampft und dann langsam abgekühlt. Die dabei gebildeten Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, und diese dann weiter bei 60—70° eingedampft. Die oben erwähnten, bei der ersten Krystallisation erhaltenen kleineren Krystalle werden im Becherglase mit ca. 15 mal soviel Wasser bei gewöhnlicher Temperatur übergossen und man rührt längere Zeit um; dabei werden sie zuletzt gelöst, während die unlöslichen Manganoxyde zurückbleiben. Um diese zu entfernen, läfst man die Mischung über Nacht stehen und dekantiert dann so sorgfältig als möglich die Lösung von dem Bodensatz, worauf sie

bei 70° zur Krystallisation eingedampft wird. Das umkrystallisierte Permanganat wird auf porösem Porzellan im Dunkeln getrocknet.

Von vornherein war es zu erwarten, dafs die oben erwähnte Angabe von Böttger über die Reinheit des Salzes nicht ganz stichhaltig wäre, da Kalium- und Ammoniumpermanganat isomorph sind. Der Versuch zeigte auch, dafs das zweimal umkrystallisierte Ammoniumpermanganat nicht ganz kaliumfrei war. Für viele Anwendungen ist indessen das Produkt hinlänglich rein; am besten ist es, wenn man das Salz noch reiner zu erhalten wünscht, gröfsere Mengen des Rohprodukts darzustellen und dann das ganze erst aus einer ziemlich starken Salmiaklösung und zuletzt aus Wasser umzukrystallisieren.

Das Mangan wurde in einem zweimal umkrystallisierten Produkt bestimmt: 1.0045 g lieferten nach Lösen in Wasser, Reduktion mit schwefliger Säure und Salzsäure, Eindampfen der Lösung im Wasserbade zur Trockene, Lösen des Restes in Wasser, Fällen der Lösung mit Ammoniumkarbonat und Glühen des Manganokarbonats 0.5585 g Mn_3O_4 entsprechend 0.4024 g Mangan oder 40.06 %. Berechnet 40.15.

Wie oben erwähnt ist das Ammoniumpermanganat früher von verschiedenen Forschern untersucht worden; in keinem Falle war jedoch die Untersuchung sehr eingehend, daher sind nur einige seiner Eigenschaften näher bekannt.

Mitscherlich[1] untersuchte die Krystallform des Salzes, er erwähnt seine Löslichkeit und giebt an, dafs die wässerige Lösung des Ammoniumpermanganats ohne Zersetzung eingedampft werden kann, dagegen bemerkt er, dafs Permanganate beim Erhitzen mit Ammoniak Stickstoff geben, indem sowohl Ammoniak als Übermangansäure dabei zerlegt werden. Mitscherlich versuchte aus der Menge des entwickelten Stickstoffgases die Zusammensetzung der Übermangansäure zu bestimmen; dieses gelang aber nicht, „weil sich bei dieser Zersetzung auch eine Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff bildet“.

Aschoff[2] teilt, aufser einer Analyse des Ammoniumpermanganats, mit, dafs dieses Salz sich in 12.6 Teile Wasser löst, und Muthmann[3] führt zu den früheren Angaben die Beobachtung, dafs die wässerige Lösung des Ammoniumpermanganats beim Kochen unter Stickstoffentwickelung Braunstein ausscheidet, nach der Gleichung

$$NH_4MnO_4 = N + MnO_2 + 2H_2O.$$

---

[1] l. c. [2] l. c. [3] l. c.

Zugleich beobachtete er, dafs das Salz bei starkem Druck mit einem Pistil in einem Mörser explodierte, indem Ozon und ein aus feinem Braunstein bestehender Rauch entstehen.

Dafs das Permanganat sich beim Erhitzen leicht zersetzt, war schon früher bekannt.[1]

Aus den oben angeführten Bemerkungen folgt, dafs das chemische Verhalten des Ammoniumpermanganats nicht eingehend untersucht worden ist. Die Angaben MITSCHERLICH's und MUTHMANN's über das Verhalten der wässerigen Lösung des Salzes beim Eindampfen und Kochen widersprechen einander zum Teil. Die folgenden Untersuchungen werden zeigen, dafs MUTHMANN's Beobachtung über die Zersetzung der Lösung beim Kochen richtig ist, dafs sie aber nicht in so einfacher Weise, wie von ihm angenommen, vorgeht. Der bei der Explosion des Permanganats entstehende „Rauch" ist auch nicht so, wie reiner Braunstein zusammengesetzt.

Die Formel des Ammoniumpermanganats, NH_4MnO_4, berechtigt im Voraus zu erwarten, dafs die einzelnen Bestandteile des Salzes unter verschiedenen äufseren Bedingungen in verschiedener Weise aufeinander wirken konnten. Die einfachste Reaktion würde die von MUTHMANN angegebene sein, wobei ein Teil des Sauerstoffs des Moleküls mit dem Wasserstoff Wasser bildet, während der Rest des Moleküls in Mangandioxyd und Stickstoff zerfällt.

Da es indessen bekannt ist, dafs Ammoniak von Übermangansäure zu höheren Stickstoffoxyden oxydiert werden kann, war es nicht unwahrscheinlich, dafs eine solche Wirkung unter passenden Bedingungen auch zwischen den Molekülen des Ammoniumpermanganats stattfinden konnte.

Die unten angeführten Versuche werden zeigen, dafs eine solche Reaktion auch in mehreren Fällen eintritt und u. a. zur Salpetersäurebildung Veranlassung giebt, indem als Reaktionsprodukt Ammoniumnitrat entsteht.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats bei der Aufbewahrung.

Krystallisiertes Ammoniumpermanganat, welches aus dem Kaliumsalz und Salmiak in oben angegebener Weise dargestellt und umkrystallisiert war, wurde unmittelbar nach dem Trocknen in ein gewöhnliches Präparatenglas gebracht, welches dann in verschlossenem Zustande im zerstreuten Taglicht hingestellt wurde.

[1] BERZELIUS, *Lehrbuch* (3. Aufl.) **4**, 229.

Nach einigen Tagen bemerkte man, wenn der Stöpsel abgenommen wurde, einen schwachen Geruch, ob von Ozon oder Stickoxyd, liefs sich noch nicht sagen; übrigens war kaum eine Änderung in dem Aussehen des Salzes zu beobachten, vielleicht war die Farbe etwas mehr blaugrau. Das Glas wurde wieder verschlossen und blieb darauf wieder in den warmen Sommermonaten 1899 stehen. Es war nun ganz deutlich, dafs das Salz eine langsam fortschreitende Zersetzung erlitt; wenn man in Zwischenräumen von einigen Tagen den Stöpsel des Glases kurze Zeit abnahm, bemerkte man stets einen deutlichen Geruch von Stickstoffoxyden. Nach 3—4 Monaten (Juni—September) waren die Krystalle in solcher Weise zusammengebacken, dafs es unmöglich war, das Permanganat aus dem Glase zu schaffen, es wurde dann mit soviel Wasser in dem Glase übergegossen, dafs es eben damit bedeckt war. Das Wasser wurde sogleich violettrot von etwas gelöstem Permanganat, das Glas wurde wieder verschlossen und während $1^1/_2$—2 Monate hingestellt, indem in dieser Zeit das Ganze zirka einmal wöchentlich vorsichtig durchgeschüttelt wurde. Am Schlufs dieser Periode verlor die Lösung mehr und mehr ihre Farbe und war zuletzt ganz farblos, selbst wenn sie mit der ungelösten Hauptmenge der Krystalle durchgeschüttelt wurde. Anscheinend waren die Krystalle unverändert, nur ihre Farbe und ihr Glanz war mehr graphitähnlich, und sie waren dem Manganit oder anderen in der Natur vorkommenden krystallisierten höheren Manganoxyden sehr ähnlich. Da sie nicht in Wasser löslich waren, mufste man vorweg annehmen, dafs sie aus höheren Manganoxyden beständen. Eine nähere Untersuchung zeigte, dafs eine vollständige Umsetzung zwischen den Bestandteilen des ursprünglichen Ammoniumpermanganats eingetreten war. Eine Probe von der farblosen Lösung im Glase gab beim Kochen mit Natron eine reichliche Ammoniakentwickelung und mit Schwefelsäure und Ferrosulfat eine bedeutende Salpetersäurereaktion.

Das Ammoniumpermanganat war demnach bei der Aufbewahrung in der Sommerwärme unter den erwähnten Bedingungen im Laufe von einigen Monaten vollständig unter Bildung von Ammoniumnitrat zersetzt worden. Das unlösliche krystallinische Produkt bestand im wesentlichen aus höheren Manganoxyden in Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat (siehe unten). Um alles Ammoniumnitrat zu entfernen, wurden die Krystalle mit kaltem Wasser

ausgewaschen. Die oben erwähnte farblose Lösung und das Waschwasser wurden vereinigt und lieferten beim Eindampfen im Wasserbade bei 80° und Erkalten der konzentrierten Lösung krystallisiertes Ammoniumnitrat in verhältnismäfsig reichlicher Menge.

Gleichzeitig mit der Zersetzung von Ammoniumpermanganat in höheres Manganoxyd und Ammoniumnitrat treten offenbar auch andere Zersetzungen ein; wie oben angeführt entstehen zugleich Stickstoffoxyde, wahrscheinlich auch etwas freier Stickstoff, und die erwähnten graphitglänzenden Pseudomorphosen, welche nach dem Auswaschen mit Wasser zurückbleiben, enthalten noch Ammoniak. Selbst nach fortgesetztem Auswaschen und Auskochen mit Wasser halten sie hartnäckig etwas Ammoniak zurück.

Die einfachste Bildung von Ammoniumnitrat aus Ammoniumpermanganat würde ohne Nebenreaktionen nach der Gleichung:

$$2\,NH_4MnO_4 = NH_4NO_3 + 2\,H_2O + Mn_2O_3$$

vor sich gehen.

Nähere Untersuchungen zeigten aber, dafs das zurückgelassene höhere Manganoxyd, (die erwähnten Pseudomorphosen) nicht aus Manganoxyd, Mn_2O_3, besteht, sondern der Zusammensetzung eines noch höheren Manganoxyds entspricht, welches zwischen Manganoxyd und Mangandioxyd liegt. Bei der Reaktion wird ein Teil des Ammoniaks zu Stickstoffoxyden oxydiert, welche wahrscheinlich im verschlossenen Glase auf den nicht zersetzten Teil des Permanganats reagiert, aufserdem wird etwas Ammoniak von dem gebildeten höheren Manganhydroxyd gebunden; dieses Hydroxyd ist wahrscheinlich eine schwache Säure und hält daher etwas Ammoniak hartnäckig zurück; selbst wenn die Pseudomorphosen nach Auskochen und Auswaschen mit Wasser 2 Monate an der Luft gelegen hatten, enthielten sie noch ein wenig Ammoniak. Die Zusammensetzung dieser Pseudomorphosen ist unten besprochen.

Den oben erwähnten Versuch, welcher in den Sommermonaten ausgeführt wurde, habe ich später in der Weise wiederholt, dafs das krystallisierte Ammoniumpermanganat in einem verschlossenen Präparatglase im Thermostaten bei 25—27° hingestellt wurde. Der Versuch begann zu Ende des Monats Januar; schon nach einigen Tagen war der Geruch von Stickstoffoxyden merkbar und trat später sehr deutlich hervor. Nach einem Monat war schon ein Teil des Permanganats

zersetzt, und zu Ende des Monats März war die Spaltung vollständig, ohne dafs ich vorher Wasser zugeführt hatte.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats beim Erhitzen.

Schon aus früherer Zeit ist es bekannt, dafs das Ammoniumpermanganat beim Erhitzen auf höhere Temperatur leicht zersetzt wird, doch findet man keine nähere Angabe über die dabei eintretenden Verhältnisse. Erhitzt man wenige Krystalle des Permanganats in einem Platintiegel über der Bunsenlampe, so verpufft das Salz plötzlich und sendet eine feine Staubwolke aus, welche aus höheren Manganoxyden besteht; gleichzeitig bemerkt man einen deutlichen Geruch von Stickstoffoxyden. Das Verpuffungsprodukt ist ein äufserst lockeres und leichtes Pulver, welches wie Rufsflocken niederfällt.

Es war zu erwarten, dafs das Ammoniumpermanganat, wenn es schon bei Sommerwärme während einiger Monate der oben bebeschrienen langsamen Zersetzung unterlag, derselben Spaltung in Ammoniumnitrat und höherem Manganoxyd viel schneller bei einer etwas höheren Temperatur unterliegen würde. Nur mufste diese Temperatur niedriger als die Verpuffungstemperatur liegen. Vorläufige Versuche zeigten, dafs das Permanganat schon nach kurzer Zeit verpufft, wenn es im Trockenschranke auf 80—90° erhitzt wird, und dafs die Verpuffung schon bei noch niedrigerer Temperatur eintreten kann. Dies geht aus den folgenden Versuchen hervor:

Ca. 2 g eines Produktes, welches gegen 2 Monate bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war und sich daher schon in Zersetzung befand, wurden im Trockenschrank bei 58—60° hingestellt. Nach mehreren Stunden trat plötzlich Verpuffung ein.

1.4002 g von demselben Produkte wurden bei 56° im Trockenschranke hingestellt: anfangs verlor es ziemlich schnell an Gewicht, später sehr langsam; nach einiger Zeit wurde die Temperatur auf 60° erhöht. Nach 20 Stunden wog der Rest konstant 0.108 g; der Verlust war demnach 7.7%. An diesem Zeitpunkte hatten die Krystalle ganz ihr ursprüngliches Aussehen bewahrt; ihre Farbe und Glanz war aber mehr graphitähnlich oder stahlgrau; sie waren nicht mehr in Wasser löslich, enthielten demnach nicht mehr Ammoniumpermanganat; dagegen liefsen sich im wässerigen Auszug sowohl Salpetersäure als Ammoniak nachweisen. Beim Er-

hitzen des Permanganats war demnach ebenso wie bei seiner Aufbewahrung Ammoniumnitrat gebildet worden.

Da das zu diesen Versuchen angewandte Ammoniumpermanganat schon in Zersetzung begriffen war, stellte ich nach MITSCHERLICH's Methode aus Silberpermanganat und Salmiak ein reines Präparat dar und wandte sogleich dieses zu folgenden Versuchen an:

Ca. 2 g von dem reinen Permanganat wurden im Trockenschrank bei 52° hingestellt und die Temperatur wurde allmählich auf 58° erhöht; in den ersten 12 Stunden verlor das Salz langsam an Gewicht und sein Aussehen wurde dabei etwas geändert; das Erhitzen wurde noch einige Stunden bei derselben Temperatur fortgesetzt; dann trat plötzlich eine explosionsähnliche Verpuffung ein: es ertönte ein dumpfer Knall und der Geruch von Stickstoffoxyden war sehr deutlich. Das Verpuffungsprodukt war nicht das gewöhnliche, welches am nächsten dem Mangansesquioxyd entspricht, sondern bestand aus zimmetbraunem Mangano-Manganioxyd, aus welchem sich durch Wasser sehr wenig Manganonitrat ausziehen liefs.

Ein neuer Versuch wurde mit demselben reinen Ammoniumpermanganat ausgeführt, indem die Temperatur in 6 Tagen, 8 Stunden täglich, auf 42—46° gehalten und dann 2—3 Tage auf 50—54° und schliefslich einige Stunden auf 60° erhöht wurde. Dadurch gelang es, der Verpuffung zu entgehen, und das Versuchsresultat entsprach nun ganz dem früher beschriebenen: die Krystalle bewahrten ihre Form ganz unverändert, ihre Farbe wurde dagegen stahlgrau und metallglänzend. Beim vorsichtigen Ausziehen mit Wasser gaben sie Ammoniumnitrat in Lösung und hinterliefsen ammoniakhaltiges höheres Manganoxyd in Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat.

Damit ist es dargethan, dafs reines Ammoniumpermanganat durch vorsichtiges Erwärmen auf 42—46° in einigen Tagen und dann auf 50° dieselbe Zersetzung wie bei der Aufbewahrung während mehrerer Monate bei Sommertemperatur erleidet, indem dadurch Ammoniumnitrat, Stickstoffoxyde und ammoniakhaltiges höheres Manganoxyd gebildet werden.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats beim Kochen mit Wasser.

Wie oben angeführt, hat MITSCHERLICH angegeben, dafs eine wässerige Lösung von Ammoniumpermanganat ohne Zersetzung ein-

gedampft werden kann, während W. Muthmann zeigte, dafs die Lösung des Salzes beim Kochen unter Bildung von Braunstein und Stickstoff zersetzt wurde.

Es ist oben gezeigt, dafs beim vorsichtigen Eindampfen der wässerigen Lösung des Permanganats bei der Darstellung des Salzes immer eine geringe Zersetzung stattfindet, indem etwas höheres Manganoxyd sich dabei ausscheidet. Das Verhalten des Permanganats beim Erhitzen auf 40—50° macht es wahrscheinlich, dafs das Salz auch bei fortgesetztem Kochen mit Wasser eine vollständige Zersetzung erleiden würde, obwohl nicht in so einfacher Weise als von Muthmann angenommen.

Wenige Gramm reines Ammoniumpermanganat wurden in ca. 750 ccm Wasser gelöst, die Lösung in einen Kolben gebracht und dieser mit aufsteigendem Kühlrohr verbunden; dann wurde der Kolben zuerst auf Drahtnetz 9 Stunden täglich bis zum Kochen der Flüssigkeit erhitzt, nach 2 — 3 Tagen trat starkes Stofsen ein, weil sich höhere Manganoxyde ausgeschieden hatten; daher wurde das Erhitzen auf dem Wasserbade fortgesetzt. Nach 8—9 Tagen hatte die Flüssigkeit vollständig ihre Farbe verloren, und ein reichlicher Niederschlag von Manganoxyden war gebildet worden. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft; es hinterliefs dabei einen weifsen Rest, welcher sich als Ammoniumnitrat erwies. Der dunkle, beinahe schwarze Niederschlag von höherem Manganoxyd wurde nach dem Auswaschen an der Luft getrocknet, er gab dann noch beim Kochen mit Natron eine deutliche Reaktion auf Ammoniak.

Es ist bei diesem Versuche dargethan, dafs eine verdünnte Ammoniumpermanganatlösung bei fortgesetztem Kochen dieselben Zersetzungsprodukte, Ammoniumnitrat und ammoniakhaltiges Manganoxyd, liefert, die beim vorsichtigen Erhitzen des trockenen Salzes entstehen. Aufserdem entstehen jedoch sicher auch andere Produkte, z. B. Stickstoff, wie von Muthmann angegeben.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats beim Erhitzen mit Ammoniakwasser.

Es ist bekannt, dafs das Kaliumpermanganat beim Erwärmen mit Ammoniakwasser unter Bildung von Stickstoff zersetzt wird. Mit dem Ammoniumsalz ist diese Reaktion noch lebhafter.

Wird 1 Teil Ammoniumpermanganat in 100 Teilen heifsem Wasser gelöst und dann mit überschüssigem, konzentriertem Ammoniakwasser versetzt, so tritt beim Erhitzen auf dem Wasserbade bald eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein, und nach verhältnismäfsig kurzer Zeit ist das Permanganat vollständig zersetzt und die Flüssigkeit farblos, während sich ein Manganoxyd ausgeschieden hat, welches heller braun, als das beim Kochen von dem Permanganat mit Wasser erhaltene Oxyd ist. Die farblose Lösung wurde filtriert und lieferte beim Eindampfen im Wasserbade bei 70—80° einen kleinen weifsen Rest. Dieser wurde in wenig Wasser gelöst; durch Zusatz von Harnstoff und ein wenig verdünnter Schwefelsäure gab die Lösung beim Erwärmen eine deutliche Kohlensäurereaktion; dies rührt von einem Inhalt des Restes von salpetriger Säure her; nachdem diese durch den Harnstoff zerstört war, gab die Lösung noch eine schwache Salpetersäurereaktion mit Ferrosulfat und Schwefelsäure. Weiter gab der Rest eine starke Reaktion auf Ammoniak.

Ammoniumpermanganat wird demnach beim Erwärmen mit Ammoniakwasser unter Stickstoffentwickelung zersetzt, indem gleichzeitig etwas Ammoniumnitrit, sehr wenig Ammoniumnitrat und aufserdem höhere Manganoxyde entstehen.

Dieses Resultat stimmt mit der Beobachtung von Cloëz und Guignet u. a. überein, dafs Kaliumpermangat bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak unter Bildung von Kaliumnitrit oxydiert, während bei höheren Temperaturen Kaliumnitrat entsteht.

Das Verhalten des Ammoniumpermanganats gegenüber Salpetersäure. Darstellung von sog. Manganhyperoxydhydrat.

Wie bekannt, giebt Kaliumpermanganat durch Kochen mit Salpetersäure ein Manganhyperoxydhydrat, welches leicht etwas Kalium zurückhält. Zur Darstellung eines kaliumfreien Manganhyperoxydhydrates mufste daher das reine Ammoniumpermanganat besser geeignet sein.

30 g Ammoniumpermanganat werden in einen Kolben gebracht und in 400 ccm heifsem Wasser gelöst. Nachdem alles vollständig aufgelöst worden ist, wird der Kolben im Wasserbade erwärmt und zu der 65° warmen Lösung fügt man dann 50 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4. Die Erwärmung wird fortgesetzt, und wenn die Temperatur der Flüssigkeit 75° erreicht hat, tritt

eine ruhige und gleichförmige Gasentwickelung ein. Diese nimmt nach ca. $1^1/_2$ Stunde ab und dann werden weitere 25 ccm Salpetersäure hinzugefügt, indem die Erwärmung fortgesetzt wird. $2^1/_2$ bis 3 Stunden nach dem Anfang des Versuches ist die Zersetzung vollständig: ein schwarzbrauner Niederschlag von „Manganhyperoxydhydrat“ ist gebildet worden, und die Lösung ist farblos.

Ein in dieser Weise dargestelltes „Manganhyperoxydhydrat“ wurde zuerst durch Dekantieren und dann auf einer Filterscheibe mit heifsem Wasser und zuletzt mit kaltem Wasser vor der Saugpumpe ausgewaschen, bis es säurefrei war; es wurde an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur vollständig getrocknet und bildete dann ein schönes braunschwarzes Pulver. Die Ausbeute war 24 g.

Die Zusammensetzung dieses Hydroxyds wird ersichtlich aus folgender Analyse:

0.7818 g von dem vollständig lufttrockenen Produkte verloren bei 100° 0.1223 g oder 15.64 % Wasser.

0.6665 g von demselben Produkt verloren bei 100° 0.1043 g oder 15.64 % Wasser.

0.7818 g verloren bei 110° 0.1278 g oder 16.35 % Wasser.

0.4720 g brauchten nach Behandlung mit Kaliumjodid und Salzsäure 59 ccm Lösung von Natriumthiosulfat, von welchem 1 ccm 1.1245 g wirksamen Sauerstoff entsprach; demnach enthalten 0.4720 g des Hydroxyds 0.06635 g wirksamen Sauerstoff oder 14.05 %.

0.7685 g lieferten 0.543 g Mn_3O_4, entsprechend 0.505 g MnO oder 65.71 %.

Das bei 100° getrocknete Hydroxyd nimmt an der Luft wieder Wasser auf, anfangs schnell, später langsamer. 0.6665 g, welche bei 100° im Gewicht bis auf 0.5622 g abnahmen, gewannen, der Luft ausgesetzt, wieder Wasser, und wogen dann 0.6225 g (nicht konstant); wurde das so behandelte Produkt unter einem umgekehrten Becherglase neben ein Glas mit Wasser gestellt, so nahm es weiter an Gewicht zu und wog zuletzt 0.667 g, bekam demnach das ursprüngliche Gewicht. Über Schwefelsäure gestellt, verlor das Produkt wieder 13.05 % Wasser.

Die analytischen Resultate zeigen, dafs das in oben beschriebener Weise aus Ammoniumpermanganat und Salpetersäure erhaltene Manganhyperoxydhydrat eine Zusammensetzung besitzt, welche am nächsten der Formel

$$22\,MnO_2 . MnO . 28\,H_2O$$

entspricht.

Dieser Formel entspricht ein Gehalt von 65.60 % MnO und 14.14 % wirksamen Sauerstoff, während 65.71 % MnO und 14.05 %

wirksamer Sauerstoff gefunden wurden. Von den $28\,H_2O$ gehen 22 bei 100° weg, entsprechend 15.91 % (gefunden 15.64 %).

Wird das Resultat der Analyse auf wasserfreies Oxyd umgerechnet, dann findet man, dafs das Hydroxyd einem Manganoxyd entspricht, welches

MnO	82.39 %
wirksames O . .	17.61 „

enthält und die Formel $Mn_{23}O_{45}$ besitzt.

Reines wasserfreies Manganhyperoxyd enthält 81.61 % MnO und 18.39 % wirksamen Sauerstoff.

Das oben beschriebene Manganhyperoxydhydrat hält hartnäckig eine Spur von Ammoniak zurück. Ist das zu seiner Darstellung angewandte Ammoniumpermanganat kaliumhaltig, dann enthält das Hyperoxyd auch eine Spur von Kalium.

Eine vergleichende Untersuchung der in den vorhergehenden Abschnitten dieser Abhandlung erwähnten Manganoxyde, welche als Zersetzungsprodukte des Ammoniumpermanganats unter verschiedenen Bedingungen auftreten, schien von Interesse zu sein; die folgenden Resultate zeigen auch bemerkenswerte Übereinstimmungen.

Untersuchung des durch Aufbewahrung des Ammoniumpermanganats gebildeten höheren Manganhydroxyds.

Dieses Zersetzungsprodukt besteht, wie oben (S. 209) erwähnt, aus stahlgrauen oder graphitglänzenden Krystallen, Pseudomorphosen nach Ammoniumpermanganat. Es enthält nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft etwas Ammoniak und viel Wasser, und sein Aussehen war dem der natürlich vorkommenden höheren Manganoxyde sehr ähnlich.

Beim Erhitzen des ausgewaschenen und lufttrockenen Produktes entwich Wasserdampf, wenig Ammoniak und Spuren von Stickoxyd.

0.8750 g des lufttrockenen Produktes lieferten nach Auflösung in Salzsäure und weiterer Behandlung in gewöhnlicher Weise 0.586 g Mn_3O_4, entsprechend 0.545 g MnO oder 62.28 %.

0.6275 g brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 103.8 ccm $^2/_{10}$-norm. Natriumthiosulfat (1 ccm ~ 0.0008 g O), entsprechend 0.08304 g wirksamer Sauerstoff oder 13.23 %.

0.9080 g verloren bei 95—100° 0.1435 g oder 15.80 %.

Das auf 100° bis zum konstanten Gewicht erhitzte Produkt gab noch eine schwache Ammoniakreaktion mit Natron und reichlich Wasser beim Erhitzen auf höhere Temperaturen.

Berechnet man nach dem vorliegenden Analyseresultat die Zusammensetzung des dem Hydroxyd entsprechenden Manganoxyds, dann findet man, dafs 62.28 + 13.23 d. h. 75.51 Th. von diesem Oxyd 62.28 MnO und 13.23 wirksamen Sauerstoff enthalten. Auf 100 Teile berechnet wird die Zusammensetzung des Oxyds:

MnO	82.48 %
wirksamer O . .	17.52 „

Vergleicht man dieses Resultat mit dem oben für das Zersetzungsprodukt des Ammoniumpermanganats durch Kochen mit Salpetersäure gefundenen, dann sieht man, dafs beide vollständig übereinstimmen. Die Pseudomorphosen und das „Manganhyperoxydhydrat“ aus Ammoniumpermanganat und Salpetersäure entsprechen demselben höheren Manganoxyd $Mn_{23}O_{45}$.

Höheres Manganoxyd, durch anhaltendes Kochen einer wässerigen Ammoniumpermanganatlösung erhalten.

Das S. 213 erwähnte Manganhyperoxydhydrat, welches durch achttägiges Kochen einer verdünnten Ammoniumpermanganatlösung entstand, bildete nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft ein beinahe schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen viel Wasser abgab.

0.4802 g von dem vollständig lufttrockenem Produkt verloren bei 100° 0.0947 g oder 19.72 % und lieferten 0.3162 g Mn_3O_4, entsprechend 0.2945 g MnO oder 61.32 %.

0.511 g brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 83.6 ccm $^2/_{10}$-norm. Natriumthiosulfat, entsprechend 0.06688 g wirksamer O oder 13.09 %.

Berechnet man ganz wie oben die Zusammensetzung des dem Hyperoxydhydrat entsprechenden höheren Manganoxyds, so findet man, dafs dieses in 74.41 Teilen 61.32 MnO und 13.09 % wirksamen Sauerstoff enthält, oder in Prozenten:

MnO	82.40,
wirksamer O . .	17.60.

Demnach findet sich das Mangan in diesem Zersetzungsprodukt in demselben Oxydationsgrad wie in den zwei vorhergehenden.

Das Resultat der Untersuchungen über die bei den Zersetzungen von Ammoniumpermanganat gebildeten höheren Manganhydroxyden ist demnach, dafs diese Hydroxyde, wenn sie unter den oben geschilderten Verhältnissen ge-

bildet sind, alle das Mangan in demselben Oxydationsgrad enthalten, entsprechend dem Oxyd $22MnO_2.MnO$ oder $Mn_{23}O_{45}$, sei es, dafs das Hydroxyd durch freiwillige Zersetzung des Permanganats bei Sommerwärme oder durch Kochen des Permanganats mit Salpetersäure oder durch anhaltendes Kochen einer verdünnten wässerigen Ammoniumpermanganatlösung zur vollständigen Dekomposition gebildet wäre. Die Wassermenge in den Hydroxyden kann dagegen etwas verschieden sein.

Höheres Manganoxyd, durch Erwärmen von Ammoniumpermanganatlösung mit Ammoniakwasser erhalten.

Wie sich erwarten liefs, entspricht das bei diesem Prozesse gebildete Hydroxyd einer etwas niedrigeren Oxydationsstufe des Mangans, indem das Ammoniak reduzierend wirkt. Es ist auch oben erwähnt (S. 214), dafs die Farbe des Zersetzungsproduktes heller war als die der vorgenannten Hydroxyde. Das Produkt wurde nach Auswaschen erst an der Luft und dann bei 90—100° getrocknet; dann lag es einige Tage der Luft ausgesetzt, wobei es wieder Wasser aufnahm.

0.6865 g von dem in dieser Weise behandelten Hydroxyd lieferten 0.5425 g Mn_3O_4, entsprechend 0.50456 g MnO oder 73.49 %.

0.3585 g brauchten nach Behandlung mit Jodkalium und Salzsäure 56.7 ccm $^2/_{10}$-norm. Natriumthiosulfat, entsprechend 0.04536 g wirksamer O oder 12.65 %.

Demnach entspricht das Hydroxyd einem Manganoxyd von der Zusammensetzung

MnO	85.31 %,
wirksamer O .	14.69 %.

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigen, dafs die Beständigkeit des Ammoniumpermanganats verhältnismäfsig gering ist; seines losen Baues wegen ist es aber für mehrere Reaktionen anwendbar, nur mufs man es kurze Zeit vor seiner Anwendung darstellen oder jedenfalls in einem kühlen Raum aufbewahren, denn die Zersetzung, welche sich in Sonnenwärme in einigen Monaten vollendet, tritt auch, obwohl bedeutend langsamen, bei 15° ein und ist durch den schwachen Geruch von Stickoxyd merkbar.

Die explosiven Eigenschaften des Ammoniumpermanganats lassen

sich am besten in der Weise demonstrieren, dafs man zuerst ein paar Krystalle auf einem Amboſs oder einer anderen Eisenunterlage leise zerdrückt, und dann mit einem Hammer einen kräftigen Schlag darauf richtet. Es ertönt dann ein scharfer Knall, und man bemerkt, wie MUTHMANN angegeben hat, einen deutlichen Geruch von Ozon.

Die Anwendungen des Ammoniumpermanganats zur Darstellung von anderen Manganverbindungen werde ich in den folgenden Abhandlungen gelegentlich erwähnen. Die zunächst folgende Abhandlung beschreibt insbesondere die Bedingungen der Bildung von Manganalaunen.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der kgl. landw. Hochschule, April 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1900.

Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze.

Von

F. Quincke.

In den letzten Heften dieser Zeitschrift ist von R. Lorenz[1] und A. Helfenstein[2] eine Reihe eingehend durchgeführter Versuche veröffentlicht worden, welche sich auf eine früher bei Kupferchlorür[3] von mir untersuchte und dann auf der Münchener Versammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft[4] von mir angeregte Frage beziehen. Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erscheint die Abscheidung des Metalles gegenüber der nach dem Faraday'schen Gesetze zu erwartenden vermindert, und ich hatte betont, dafs erst bei einem gewissen inneren Widerstande mit geschmolzenen Elektrolyten brauchbare elektromotorische Kräfte für derartige Gasbatterien (oder für Elektrolyse brauchbare Ionenabscheidung) zu erzielen seien.

Hr. Ostwald sah hierin eine Beeinträchtigung des Faraday'schen Gesetzes, Hr. Lorenz eine Folge von Polarisationserscheinungen, während ich die Ursache genau auf zwei Punkte zurückgeführt hatte: 1. entstehende Gegenströme und 2. die steigende Leitfähigkeit. Ich sprach dann noch die Möglichkeit aus, dafs der Leiter zweiter Klasse zu einem Leiter erster Klasse werden könne.

Ich glaube darauf hinweisen zu dürfen, dafs meine Erfahrungen durch die ausgedehnten Versuche von Lorenz und Helfenstein die beste Stütze erhalten, dafs diese aber bewiesen haben, dafs vor allem in der Diffusion der Ionen, speziell der Verdampfung der Metallteilchen, welche sich nur bei besserer räumlicher Trennung,

---

[1] R. Lorenz, *Z. anorg. Chem.* **23**, 97, 1900.

[2] A. Helfenstein, *Z. anorg. Chem.* **23**, 255, 1900.

[3] F. Quincke, *Wied. Ann.* **36**, 270, 1889.

[4] *Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 52—54, 1897.

d. h. gröfserem inneren Widerstande einschränken läfst, der Grund der Erscheinungen liegt.

Die verwandten Apparate besitzen einen unverhältnismäfsig hohen Widerstand, der bei einer genauen Angabe der im einzelnen Versuche und im einzelnen Zeitintervall verbrauchten Badspannung noch deutlicher hervortreten würde. Dafs ferner das Auftreten von Gegenströmen die elektrolytische Ausbeute verringert, beweisen die beschriebenen Versuche ebenso, wie es aus früheren Veröffentlichungen[1] zu folgern war; der sogenannte Reststrom, den NERNST[2] sogar für feste, glühende Oxyde annimmt, entspricht dieser Anschauung. Nur erscheint es mir nicht richtig, einen von den ausgeschiedenen, diffundierenden Ionen elektrochemisch hervorgerufenen Strom allein anzunehmen und die von den früheren Beobachtern nachgewiesenen Thermoströme nicht ebenfalls in die Betrachtung einzuziehen.

Die bessere Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöht die Diffusion nach den Versuchen von LORENZ und HELFENSTEIN, so dafs die Ionen an den Elektroden nicht mehr glatt abgeschieden werden; auch dieser Teil meiner Angaben bestätigt sich also. Während aber die Erklärung des Vorganges nunmehr in der Diffusion gegeben zu sein scheint, mufs die Frage nach der Möglichkeit eines Überganges des Leiters zweiter Klasse in einen solchen erster Klasse offen bleiben, wenn auch die im Elektrolyten sich bildenden Metallnebel hierfür eine einfache Deutung zulassen würden.

---

[1] ANDREWS, HANKEL, GLADSTONE und TRIBE, POINCARÉ; vgl. WIEDEMANN, *Electric.* **2**, 313, 1894; auch F. QUINCKE, l. c.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 43, 1899.

Leverkusen, den 25. April 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1900.

Zur Elektrolyse geschmolzener Salze.

Von

Richard Lorenz.

Auf der IV. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in München hatte Herr F. Quincke die Ansicht aufgestellt, dafs bei der Elektrolyse geschmolzener Salze die Leitfähigkeit sehr hoch anstiege und „dafs erst bei einem gewissen inneren Widerstande brauchbare elektromotorische Kräfte zur Elektrolyse erzielt würden"; er meinte, dafs eine gewisse verminderte Leitfähigkeit nötig sei, um eine Ausscheidung der Ionen zu erzielen. Diese Auffassung eines elektrolytischen Vorganges wurde von Ostwald dadurch zurückgewiesen, dafs er darauf hinwies, dafs die einzige Bedingung, damit Elektrolyse stattfinde, die sei, dafs die Elektrode aus einem Leiter erster Klasse an einen Elektrolyten grenzt und dort der Strom übergeht. Die von F. Quincke beschriebenen Erscheinungen im besonderen besprechend, konnte ich dann bereits damals hervorheben, dafs sie davon herrühren, dafs die kathodisch und anodisch ausgeschiedenen Stoffe sich mischen, wodurch Depolarisationen und Stromverluste eintreten. Hammerschmidt erläuterte dies hierauf durch ein Beispiel aus der technischen Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes.

In meinem kürzlich erschienenen Aufsatze „Über die Elektrolyse geschmolzener Salze",[1] in welchem ich mitteilen konnte, dafs meine damals ausgesprochene Meinung nach den Versuchen von A. Helfenstein völlig zu recht besteht, glaubte ich daher die Ansicht von F. Quincke, als erledigt, nicht weiter berühren zu sollen und strich sogar einen Passus darüber noch in der Korrektur ab. F. Quincke kommt aber nun in seiner „Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze"[2]

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 97.

[2] *Z. anorg. Chem.* **24**, 220.

darauf wiederum zurück und findet sogar, dafs sie durch die Versuche von A. Helfenstein die beste Stütze erhalten. Ich bin nun aber leider nicht im Stande zu begreifen, was der innere Widerstand eines Elektrolyten mit der Abscheidung der Ionen zu thun haben soll und wieso nun gar eine gesteigerte Leitfähigkeit eines Elektrolyten diese Abscheidung verhindern soll (!), und beschränke mich darauf, zu bemerken, dafs unsere hiesigen Versuche keine Stütze zu dieser Auffassung von F. Quincke bilden. Die Stütze soll nämlich darin bestehen, dafs unsere Apparate einen unverhältnismäfsig hohen Widerstand hatten. A. Helfenstein hat jedoch in ganz verschiedenen Apparaten mit höchst verschiedenem, innerem Widerstande (vergl. z. B. die korrespondierenden Versuche im **V**-Rohr mit Einkapselung und im Cylinderrohr) stets gleich günstige Stromausbeuten erhalten, wenn nur für genügende Trennung des Anoden- und Kathodenraumes gesorgt war. Insbesondere fand er sogar (ibid. S. 313) bei Anwendung von Thondiaphragmen, wobei der innere Widerstand äufserst klein war, gegen einen korrespondierenden Versuch mit Einkapselung im **V**-Rohr, wo er also grofs war, die Stromausbeute noch bedeutend vergröfsert.

Was nun die „Vergröfserung der Leitfähigkeit“ anlangt, so ist zu bemerken, dafs wir mit reinen Substanzen eine solche nirgends beobachtet haben, aufser derjenigen, welche der Zunahme der Temperatur entspricht. F. Quincke sieht ferner zur Erklärung unserer Beobachtungen noch die Frage des Überganges der Leiter zweiter Klasse in solche erster Klasse offen, und meint, dafs die im Elektrolyt sich bildenden Metallnebel eine einfache Deutung dafür zulassen würden. Die maximale Stromausbeute, bis zu welcher wir gelangten, ist (bei Bleichlorid) jedoch im Mittel aus 6 Versuchen 99.98 %. Bedenkt man nun, dafs wir zeigen konnten, dafs der Rest von 0.02 % innerhalb der Versuchsfehler liegt, die durch Behandlung des Regulus mit kochendem Wasser herbeigeführt werden, so mufs hiernach die metallische Leitung der geschmolzenen Elektrolyte jedenfalls ganz ungemein klein sein, und kann daher keine Rolle bei elektrochemischen Prozessen dieser Art spielen. Die Frage, ob die entstehenden Metallnebel das Leitvermögen beeinflufsen, hat uns selbst übrigens sehr lebhaft interessiert, und es sind Versuche darüber angestellt worden, die jedoch bisher zu keinem sicheren Ergebnis geführt haben und die deshalb in der Arbeit von A. Helfenstein nicht erwähnt sind.

Etwas Ähnliches möchte ich noch von den Thermoströmen sagen, welche F. Quincke ebenfalls noch zur weiteren Erklärung unserer Versuche heranzieht. Unsere verschiedenen Versuchsanordnungen werden regelmäfsig (vergl. V. Czepinski, O. H. Weber) auf Thermoströme untersucht. Eine besondere Wichtigkeit kann denselben bei den Versuchen von A. Helfenstein nicht zukommen.

F. Quincke hat mich ferner darauf aufmerksam gemacht, dafs wir versäumt haben, seine Arbeit über die Elektrolyse des Kupferchlorürs[1] anzuführen. Ich bitte, dieses Versehen höflichst entschuldigen zu wollen.

Durch die Untersuchungen von A. Helfenstein über die Elektrolyse geschmolzener Salze sind die Ansichten von F. Quincke, die aus früherem unvollständigem Beobachtungsmaterial empirisch abgeleitet zu sein scheinen, unhaltbar geworden.

---

[1] *Wied. Ann.* **36**, 270.

Zürich, Elektrochem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums, Mai 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1900.

Studien über Oxydationspotentiale.

Von

F. Crotogino.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung und Allgemeines.

Noch vor nicht allzulanger Zeit herrschte in der analytischen Chemie trotz ihrer in allen Teilen der Chemie unentbehrlichen Anwendung und der vielseitigen und sorgfältigen Durcharbeitung ihrer Methoden völlige Unklarheit über das Wesen und den Mechanismus sehr vieler Vorgänge, so dafs dieser Zweig der Chemie zum nicht geringen Teil aus einer ungeheuren Anzahl von Rezepten bestand, denen ein innerer Zusammenhang durch umfassende Theorien fehlte. Den Anstofs zu einer Änderung dieser Verhältnisse gab das bekannte Ostwald'sche Buch über „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie", in dem gezeigt wurde, dafs die neuen Lehren der physikalischen Chemie geeignet sind, einen Überblick über die verschiedenen Methoden und eine theoretische Begründung der bisher rein empirisch als zweckmäfsig erkannten Operationen zu gewähren. Seitdem sind eine Reihe neuer Methoden auf Grund solcher theoretischer Erwägungen und Forschungen in die analytische Chemie eingeführt, während diese ganze Disziplin an wissenschaftlicher Vertiefung und übersichtlicher Klarheit aufserordentlich gewonnen hat.

Eine wichtige Klasse von Reagentien der analytischen Chemie sind die Oxydations- und Reduktionsmittel, über deren Verhalten die modernen Theorien der Salzlösungen vieles vorhersagen lassen; jedoch treten gerade in diesem Gebiete eine grofse Anzahl von vornherein nicht zu übersehender Komplikationen auf, die eine genauere, von modernen Gesichtspunkten ausgehende Erforschung derartiger

Reaktionen als sehr wünschenswert erscheinen lassen. Als ein Beitrag hierzu ist die vorliegende Arbeit gedacht, die ich auf Anregung und unter ständiger Beratung und Belehrung von Hrn. Prof. Dr. F. W. Küster teils im chemischen Laboratorium der Universität Breslau, teils in dem der Bergakademie Clausthal ausgeführt habe. Es ist mir eine freudige Genugthuung, ihm auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen für die unermüdliche Sorgfalt, mit der er meine wissenschaftliche Ausbildung gefördert hat.

Die Wirksamkeit eines Oxydationsmittels in wässeriger Lösung beruht darauf, dafs es positive elektrische Ladungen an andere in Lösung befindliche Stoffe abgiebt, resp. negative Ladungen aufnimmt; die Sauerstoffabgabe, welche früher als das Wesentliche bei einer Oxydation angesehen wurde, ist bei vielen und wichtigen Oxydationsmitteln nicht vorhanden, wie z. B. das Chlor, die Eisenoxydsalze, die Überschwefelsäure zeigen. Jedoch bedingt das Vorhandensein oder Fehlen einer solchen Sauerstoffübertragung wichtige Unterschiede im Verhalten der Oxydationsmittel, die auch besonders für die analytische Chemie grofse Bedeutung haben. Man kann daher die Oxydationsmittel in 1. Sauerstoff abgebende und 2. nur durch Abgabe oder Aufnahme von Ionenladungen wirkende trennen. Für erstere ist der grofse Einfluſs charakteristisch, den die Gegenwart von Säuren auf ihre Wirksamkeit hat. Die quantitative Abhängigkeit dieser Gröfse von der Konzentration der Wasserstoffionen geht aus folgenden Überlegungen hervor.

Bekanntlich ist das elektrische Potential, welches eine ionenliefernde oder ionisierte Substanz hervorruft, ein Maſs für seine chemische Affinität unter den betreffenden Bedingungen der Konzentrationen und der Temperatur. Die allgemeine Formel für das Potential eines Oxydationsmittels, deren Ableitung hier zu weit führen würde,[1] ist folgende:

$$\pi = \frac{RT}{sF} \ln \frac{C_1^{n_1} . C_2^{n_2} \ldots}{C_1'^{n_1'} . C_2'^{n_2'} \ldots} . K. \qquad (1)$$

Hierin ist RT/F eine Konstante, welche der Umwandlung von Volumenergie in Elektrizität bei der betreffenden Temperatur Rechnung trägt und von dem Wesen der Reaktion nicht beeinflufst wird; s und K sind für die betreffende Reaktion charakteristische Kon-

[1] Ostwald, *Grundriſs d. allgem. Chemie* (1899), S. 457. Bredig, *Zeitschr. Elektrochemie* **4**, 544.

stanten, indem s die „Wertigkeit“ der Reaktion bedeutet, d. h. die Anzahl der beim Stromdurchgange erzeugten Ionenladungen, wenn n_1, n_2 u. s. w. Mol verschwinden, während K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist; dagegen sind $C_1^{n_1}$, $C_2^{n_2}\ldots$ die wirksamen Massen der verschwindenden, $C_1'^{n_1'}$, $C_2'^{n_2'}\ldots$ die der entstehenden Substanzen, welche also während der Messung in den Konzentrationen C_1, $C_2\ldots$, resp. C_1', $C_2'\ldots$ zugegen sind und sich mit n_1, $n_2\ldots$, resp. mit n_1', $n_2'\ldots$ Molekülen an der Reaktion beteiligen.

Bei Oxydationsmitteln mufs man nun in diese Gleichung folgende Gröfsen einführen, und zwar wollen wir hier zuerst den Fall der sauerstofffliefernden Oxydationsmittel an dem Beispiel des Permanganations besprechen. [1]

Die Oxydationswirkung der Permanganate kann man unter Zugrundelegung der Ionentheorie in folgende Gleichung kleiden:

$$MnO_4' \gtrless Mn'' + 4O'' + 5F'.$$

Das Zeichen $\gtrless$ bedeutet in der üblichen Weise, dafs zwischen den beiden Seiten der Gleichung sich ein Gleichgewicht herstellt, F ist eine Ionenladung oder das elektrochemische Äquivalent gleich einer Elektrizitätsmenge von 96 540 Coulombs, die Punkte und Striche über den Atomzeichen bedeuten die positiven und negativen Ladungen der betreffenden Ionen. Nun reagieren aber die Sauerstoffionen mit den in jeder wässerigen Lösung vorhandenen Wasserstoffionen bis zu einem Gleichgewicht in der Weise, dafs die beiden Molekülgattungen fast vollständig zu Hydroxylionen zusammentreten. Infolgedessen ist es nötig, auch die Wasserstoffionen in die Reaktionsgleichung mit aufzunehmen; die Gleichung erhält dadurch folgende Gestalt:

$$MnO_4' + 4H' \gtrless Mn'' + 4OH' + 5F'.$$

Wenn wir nun die wirksamen Massen der Stoffe dieser Formel in Gleichung (1) einsetzen, so erhalten wir:

$$\pi = \frac{RT}{5F} \ln K \frac{(MnO_4')(H')^4}{(Mn'')(OH')^4}.$$

Dieser Ausdruck läfst sich dadurch vereinfachen, dafs man den Zusammenhang zwischen Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration berücksichtigt. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist

$$(OH').(H') = (H_2O)\,k';$$

[1] F. W. Küster: Über die quantitative Trennung von Chlor, Brom und Jod mit einem Oxydationsmittel. *Schles. Ges. f. vaterl. Kultur* (1897) **2**, 12.

oder, da die Konzentration des Wassers in verdünnten Lösungen mit grofser Annäherung konstant ist,

$$(\mathrm{OH}')(\mathrm{H}') = k.$$

Hierin ist bei Zimmertemperatur

$$k = 0.6 \,.\, 10^{-14}.^{1}$$

Man kann also für saure Lösungen mit Vorteil setzen:

$$(\mathrm{OH}') = \frac{k}{(\mathrm{H}')},$$

so dafs die Gleichung folgende Form annimmt:

$$\pi = \frac{RT}{5F} \ln K \frac{(\mathrm{MnO_4}')(\mathrm{H}')^8}{(\mathrm{Mn}'')\, k^4}.$$

Es ist ersichtlich, dafs eine kleine Erhöhung der Konzentration der Wasserstoffionen das Potential relativ stark vergröfsert.

Die hier für einen Spezialfall abgeleitete Gleichung gilt natürlich allgemein für Oxydationsmittel, welche nach der Formel

$$n\,Ox + m\mathrm{H}' \gtrless n'\,Re + m\,\mathrm{OH}' + s\,F'$$

reagieren, worin Ox das Oxydationsmittel, Re das durch Reduktion daraus entstehende Produkt anzeigt; die allgemeine Gleichung lautet hierfür:

$$\pi = \frac{RT}{sF} \ln K \frac{(Ox)^n . (\mathrm{H}')^{2m}}{(Re)^{n'} . k^m}. \qquad (2)$$

Für die zweite Klasse von Oxydationsmitteln, also diejenigen, welche nach der Formel

$$n\,Ox \gtrless n'\,Re + s\,F',$$

d. h. ohne Sauerstoffabgabe reagieren, vereinfacht sich die Formel, von der ein Spezialfall entsteht, indem die Glieder für die Wasserstoffionenkonzentrationen fortfallen; denn m, die Anzahl der entstehenden Sauerstoffionen wird gleich Null. Man erhält so

$$\pi = \frac{RT}{sF} \ln K \frac{(Ox)^n}{(Re)^{n'}}. \qquad (3)$$

Letztere Gleichung ist von Peters [2] für $Fe''' \gtrless Fe'' + F'$, von Schaum [3] für $Fe(CN)_6'''' \gtrless Fe(CN)_6'''' + F'$ geprüft und bestätigt worden.

---

[1] Nernst, *Phys. Chem.* **1898**, 475.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 193.

[3] *Gesellsch. z. Beförd. der gesamten Naturwissensch. zu Marburg* (1898), S. 137.

Bei dieser zweiten Klasse von Oxydationsmitteln kommt jedoch zum Teil ein Einfluſs in Betracht, der die Wirksamkeit derselben als von der Säurekonzentration beeinfluſst erscheinen läſst; dies ist die Wirkung der Hydrolyse, welche durch Säurezusatz zurückgedrängt wird. Natürlich läſst sich über diesen Einfluſs nichts Allgemeines sagen, da manche Oxydationsmittel, z. B. Chlor, Brom, Jod, Überschwefelsäure, ebenso wie die aus ihnen entstehenden Produkte durch Hydrolyse nicht beeinfluſst werden. Dagegen werden z. B. Eisenoxydsalze durch Säurezusatz in ihrer Wirkung verstärkt, indem die dabei eintretende Zurückdrängung der Hydrolyse eine Vermehrung der Konzentration der Ferriionen bedingt; aus diesem Grunde setzt man auch bei der Oxydation von Jodionen zu freiem Jod durch Eisenalaun Schwefelsäure zum Reaktionsgemisch, da sonst infolge der Hydrolyse die Konzentration der Ferriionen einen so kleinen Betrag hat, daſs die völlige Abscheidung des Jods zuviel Zeit in Anspruch nimmt.[1] Natürlich kommt der Einfluſs der Hydrolyse als Komplikation auch bei den Oxydationsmitteln der ersten Klasse vor, tritt aber hinter dem anderen Einfluſs der Säurekonzentration zurück.

Eine weitere sehr häufige Komplikation bei der Berechnung des Potentials ist dadurch gegeben, daſs die beiden das Potential bestimmenden Körper mit einander reagieren, d. h. daſs das Oxydationsmittel und das aus ihm entstehende Reduktionsprodukt mit einem Zwischenkörper im Gleichgewicht stehen. So reagiert z. B. das Permanganat- mit dem Manganion unter Bildung von Mangansuperoxyd, Jodsäure- geben mit Jodionen freies Jod, freies Jod vereinigt sich mit Jodionen zu komplexen Trijodionen; auf den Einfluſs der letzteren Reaktion komme ich eingehender noch einmal bei der Besprechung des Potentials des Jods zurück. Man ersieht hieraus, daſs es in solchen Fällen ohne Kenntnis des Gleichgewichts dieser störenden Reaktion nicht möglich ist, das Potential aus den angewandten Substanzmengen zu berechnen.

Unter diesen verschiedenen Einflüssen auf die Wirksamkeit eines Oxydationsmittels ist derjenige der Säurekonzentration einer der wichtigsten, da man, wie oben gezeigt, mit derselben Substanz durch Änderung des Säuregehaltes der Lösung leicht sehr verschiedene Wirkungen hervorrufen kann. In der analytischen Chemie finden wir denn auch sehr viele Anwendungen dieser Beziehung.

---

[1] F. W. Küster, *Z. anorg. Chem.* **11**, 165.

Eins der auffallendsten Beispiele ist die Reaktion zwischen Jod und arseniger Säure, welche in alkalischer Lösung zur „quantitativen“ Reduktion des Jods zu Jodionen führt, während die arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert wird; dagegen setzt umgekehrt in saurer Lösung Arsensäure das Jod in Freiheit.

Die Gleichung für diese Reaktion zeigt dies Verhalten nach den obigen Überlegungen ohne weiteres:

$$AsO_4''' + 2J' + H^{\cdot} \gtrless AsO_3''' + J_2 + OH'.$$

Genau dementsprechend ist die Reaktion zwischen Jodiden und Jodaten:

$$JO_3' + 5J' + 3H^{\cdot} \gtrless 3J_2 + 3OH',$$

welche auch in alkalischer Lösung im entgegengesetzten Sinne verläuft wie in saurer.

Bei der Oxydation der Halogenionen zu analytischen Zwecken spielt auch noch bei folgenden Vorschlägen die Regulierung des Oxydationspotentials durch Einhalten einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration eine Rolle. Sehr deutlich ist dies bei dem Verfahren von Dechan,[1] welcher Jod durch neutrales Kaliumbichromat abscheidet, während das Brom durch Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Gooch und Browning[2] benutzen die oben erwähnte Reaktion zwischen Arsensäure und Jodiden zur Abscheidung von Jod, während dieselbe Reaktion bei der bekannten Titration von Jod gegen arsenige Säure in alkalischer Lösung zur Bindung von Jod dient. Hierher gehören auch die verschiedenen Vorschläge zur Abscheidung von Brom und Jod, bei denen das Oxydationsmittel, meist Kaliumpermanganat, durch Zusatz von sauren Salzen, wie primärem Kaliumsulfat, oder von Neutralsalzen der schwach basischen Metalle, wie Eisenoxydul-, Kupfer-, Aluminiumsulfat, die gewünschte Oxydationskraft erhält. Da nämlich letztere Salze mehr oder weniger stark hydrolytisch gespalten sind, so wird durch sie in dem Reaktionsgemisch eine mehr oder weniger beträchtliche Wasserstoffionenkonzentration von ziemlicher Beständigkeit erzeugt, welche die Erhöhung des Potentials bis zur gewünschten Gröfse hervorruft.

Durch Innehalten einer bestimmten Säurekonzentration trennten schliefslich Jannasch und Ashoff[3] Chlor und Brom, indem sie

---

[1] *Journ. Chem. Soc.* **49**, 682.

[2] *Amer. Journ. Sc.* **1890**, 188.

[3] *Z. anorg. Chem.* **1**, 144.

mittels Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung, durch Essigsäurezusatz erzielt, nur das Brom in Freiheit setzten. Diese Methode suchte KÜSTER dahin auszudehnen, dafs er durch weitere Verringerung der Wasserstoffionenkonzentration auch die Abscheidung des Brom verhinderte. Da die Versuche hierüber noch nicht publiziert sind, gebe ich dieselben auf seine Veranlassung in folgendem wieder.

Quantitative Trennung von Chlor, Brom und Jod mittels Kaliumpermanganat.

Wenn man zu der wässerigen Lösung einer schwachen Säure eines ihrer weitgehend dissoziierten Neutralsalze setzt, so geht die Spaltung der Säure annähernd proportional der Konzentration des Salzes zurück,[1] d. h. die Wasserstoffionenkonzentration läfst sich dadurch auf einen sehr kleinen, aber gut definierten Betrag reduzieren. Es war also zu erwarten, dafs eine Lösung von Kaliumpermanganat, Natriumacetat und Essigsäure Brom nicht mehr in Freiheit setzen würde, wohl aber Jod. Ein Versuch zeigte die Richtigkeit der ersteren Annahme. 0.5 g Bromkalium, 10 g Natriumacetat, 0.5 ccm Eisessig und 1 g Kaliumpermanganat zusammen in Wasser gelöst und eine halbe Stunde lang mit Wasserdampf destilliert liefsen keine Spur von Brom mit übergehen. Die Trennung von Brom und Jod auf diesem Wege mufste also gelingen, wenn es möglich war, Jod unter denselben Bedingungen quantitativ überzutreiben.

Die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche wurden mit Lösungen ausgeführt, welche folgende Zusammensetzung hatten:

I. 8.00 g KCl in 1000 ccm.
II. 12.00 g KBr in 1000 ccm.
III. 15.00 g KI in 1000 ccm.
IV. 25.00 g Natriumthiosulfat in 1000 ccm.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs die gemischten Lösungen in einem Siedekolben erhitzt wurden, dessen seitlich angesetztes Dampfableitungsrohr in eine Lösung von 1 g Jodkalium in 25 ccm Wasser tauchte, die noch mit Wasser verdünnt wurde.

20 ccm Jodkaliumlösung, 75 ccm Wasser, 1 g Kaliumpermanganat und überschüssige verdünnte Schwefelsäure ergaben kein freies

[1] ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* **5**, 1.

Jod, da dies sofort zu Jodsäure oxydiert wurde; ebenso, als die Schwefelsäure durch 1 ccm Eisessig ersetzt wurde; auch eine Mischung, die aufser 1 ccm Eisessig noch 10 g Natriumacetat enthielt, gab nur Spuren von Jod. Bei Gegenwart eines Überschusses von Kaliumpermanganat ist also freies Jod nicht zu erhalten, da es sofort weiter oxydiert wird. Infolgedessen wurden die Versuche in der Weise abgeändert, dafs das Kaliumpermanganat während der Destillation aus einem Tropftrichter zutropfte; zu gleicher Zeit wurde Dampf durch die Flüssigkeit geleitet, um das Jod dem oxydierenden Einflufs des Permanganats möglichst rasch zu entziehen. Die Reihenfolge der Operationen war also nun folgende: Zuerst kamen in die Vorlage 25 ccm der Jodkaliumlösung und 200 ccm Wasser, dann in den Destillierkolben nach einander die zu untersuchende Lösung, Essigsäure, Natriumacetat, Wasser, und zuletzt, während schon Dampf durchgeleitet wurde, tropfenweise 1 g Kaliumpermanganat in 20 ccm Wasser gelöst. Drei Versuche nach diesem Schema ergaben einen Verbrauch von 22.48, 22.90, 23.15 ccm der Thiosulfatlösung statt 23.77, also einen entsprechenden Verlust an Jod, der auf Bildung von Jodsäure zurückgeführt wurde. Während der Oxydation schied sich Mangansuperoxyd ab; nach 20 Minuten Eintropfen trat Rotfärbung auf, also Überschufs an Kaliumpermanganat. Um die Jodsäurebildung weiter einzuschränken, wurde das Kaliumpermanganat auf das doppelte Volumen verdünnt; der erste Versuch, bei dem pro Sekunde 1 Tropfen zugefügt wurde, ergab einen Verbrauch von 22.90 ccm Thiosulfatlösung, während zwei weitere, bei denen die Tropfgeschwindigkeit 1 Tropfen auf 3 Sekunden betrug, 23.43 und 23.39 statt 23.77 ergaben. Nach Eintritt der Rotfärbung wurde unter fortgesetztem Eintropfen noch 10 Minuten lang weiter gekocht. Zur Kontrolle wurden jetzt zwei Analysen ausgeführt, die von den vorigen nur durch die Verwendung von Eisenalaun und Schwefelsäure als Oxydationsmittel verschieden waren; ein Verbrauch von 23.75 und 23.78 ccm der Thiosulfatlösung war das Resultat. Nachdem noch einmal durch zwei Versuche, die sich durch Anwendung von Bromkalium von den vorherigen unterschieden, gezeigt war, dafs unter diesen Versuchsbedingungen durch Kaliumpermanganat kein Brom in Freiheit gesetzt wird, wurde ein Gemisch von 20 ccm der Bromkalium-, 20 ccm der Jodkaliumlösung, 10 g Natriumacetat, 1 ccm Eisessig und 60 ccm Wasser der Oxydation unterworfen. Die Tropfen der Permanganatlösung fielen im Dreisekundentempo; die erhaltene Jodmenge entsprach 23.15 ccm der

Thiosulfatlösung. Eine Wiederholung des Versuches mit langsamerem Zutropfen ergab 23.32 statt 23.77.

Die hier aus äufseren Gründen abgebrochenen Versuche setzte ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. KÜSTER fort.

Zuerst wurden 20 ccm $n/10$ Jodkalium, 2 ccm starker Essigsäure, 10 ccm n-Natriumacetat, mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, der Destillation unterworfen, indem beträchtlich verdünnteres Kaliumpermanganat, nämlich $n/10$, als Oxydationsmittel diente. Die Vorlage enthielt 4 ccm n-Jodkalium mit Wasser stark verdünnt. Zum Titrieren des abgeschiedenen Jods wurden 19.2 statt 19.51 ccm einer eingestellten Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Drei weitere Destillationen mit 25 ccm n-Natriumacetat, die erste mit 3, die zweite und dritte mit je 0.5 ccm Eisessig ausgeführt, erforderten 18.0, 17.5 und 17.3 ccm Thiosulfat. Bei der langen Dauer der Destillation von etwa einer Stunde war ein Entweichen von Jod aus dem vorgelegten Jodkalium zu befürchten, was auch dadurch nicht ganz zu verhindern war, dafs hinter die Vorlage noch ein Reagensglas mit Jodkaliumlösung gelegt wurde, da bei dieser Anordnung der zum Abschluſs der Vorlage nötige Kork von Jod angegriffen wird. Es wurde daher der Versuch gemacht, statt des Jodkaliums eine gemessene Menge Natriumthiosulfat als Absorptionsflüssigkeit vorzulegen; es stellte sich jedoch heraus, dafs der Titer desselben durch blofses Dampfdurchleiten verändert wurde, und zwar stieg. Infolgedessen wurden die Versuche mit einer bekannten Lösung von arseniger Säure als Vorlegeflüssigkeit ausgeführt. Zugleich wurde der Siedekolben statt durch einen doppelt durchbohrten Kork mittels eines eingeschliffenen Glasstöpsels verschlossen, in den die Dampfzuleitung und das Rohr des Tropftrichters eingeschmolzen war. Der ganze Apparat wurde von Glasbläser REINHARDT in Hannover angefertigt.

Zur Kontrolle der Methode wurde eine Destillation vorgenommen, bei der kein Jodkalium, wohl aber sämtliche übrigen Reagentien in der gewöhnlichen Weise angewandt wurden. Zum Titrieren der vorgelegten arsenigen Säure wurden verbraucht 29.1 statt 29.0 ccm einer eingestellten Jodlösung. Ebenso ergaben zwei Versuche mit 20 ccm $n/10$ Jodkalium und Eisenalaun und Schwefelsäure als Oxydationsmittel 9.08 und 9.00 ccm anstatt 8.99; bei 45 Minuten dauerndem Kochen gab ein weiterer Versuch mit Eisenalaun 9.32, bei 3 Stunden fortgesetztem 9.06 ccm.

Drei Versuche mit Zutropfen von $n/10$ Permanganat unter den

verbesserten Versuchsbedingungen ergaben einen Verbrauch von 20.5, 21.25 und 20.7 statt 20.23 ccm Jodlösung zum Zurücktitrieren der arsenigen Säure, also einen entsprechenden Verlust an Jod.

Jetzt wurde die Permanganatlösung auf $n/100$ verdünnt, um eine noch langsamere Oxydation zu erhalten. Vier Versuche damit hatten folgende Resultate: statt 9.0 wurden 14.7, 19.75, 9.6 und 15.85 ccm Jodlösung verbraucht; also fehlten durchschnittlich etwa 50% des angewandten Jods; bei Fortsetzung der Destillation mit erneutem Kaliumpermanganatzusatz trat keine weitere Jodentwickelung auf. Als Grund für diese auffallende Erscheinung stellte sich das Verschwinden der Essigsäure aus dem Reaktionsgemisch heraus, da infolge der langen Dauer (2—3 Stunden bei Anwendung von $n/100$ Kaliumpermanganat) durch den Dampf sämtliche Säure herausgewaschen war. Bei Ansäuern des Reaktionsgemisches trat noch eine kräftige Jodentwickelung auf. Dieser Übelstand wurde dadurch behoben, dafs dem Permanganat Essigsäure zugefügt wurde, so dafs sich dieselbe im Reaktionsgemisch fortwährend ergänzte. Zugleich wurde versucht, die Wirkung des Permanganats durch Zusatz von Eisenoxydulsalzen (Eisenvitriol oder Mohr'sches Salz) zum Reaktionsgemisch zu beeinflussen. Die Resultate dieser Versuche gebe ich in folgender Übersicht. 20 ccm $n/10$ Jodkalium, 25 ccm n-Natriumacetat, das ganze Reaktionsgemisch auf 100 ccm verdünnt.

Zusatz zum Reaktionsgemisch	Oxydationsmittel	Anzahl ccm Jodlösung z. Titrieren der arsenig. Säure
—	$n/40$ ($KMnO_4$ + 8HAc)	10.95 statt 10.64
1 ccm n-KBr	do.	10.94 „ 10.64
2 ccm n-KBr	$n/40$ ($KMnO_4$ + 24HAc)	10.83 „ 10.64
—	Eisenalaun u. Schwefels.	10.67 „ 10.64
0.6 g Mohrsalz	$n/40$ ($KMnO_4$ + 24HAc)	10.95 „ 10.64
do.	do.	10.27 „ 10.64
20 ccm $n/10$ $FeSO_4$	do.	11.19 „ 10.64
do.	do.	11.17 „ 10.64
—	do.	11.40 „ 10.64
—	do.	11.10 „ 10.64

Bei den Versuchen mit Eisenoxydulsalzen fiel das Eisen als feiner roter Niederschlag aus, bevor Jodabscheidung eintrat; die Flüssigkeit zeigte die Reaktion mit Rhodankalium auf Eisen nicht.

Da so unter verschiedenen Versuchsbedingungen stets ein kleiner Jodverlust bestehen bleibt, mufs man die Annahme machen, dafs unter den gegebenen Bedingungen in Bezug auf Säurekonzentration, Temperatur u. s. w. bei der Berührung von Jod mit der Permanganatlösung Jodsäure gebildet wird, die zu langsam mit den noch vorhandenen Jodionen reagiert, um vor deren Verschwinden reduziert zu werden. Dafs Jodsäure thatsächlich auch bei gröfseren Konzentrationen mit Jodionen bei Gegenwart dieser geringen Mengen von Wasserstoffionen sehr langsam reagiert, zeigten zwei Versuche mit 0.25 g jodsaurem Kali, 25 ccm *n*-Natriumacetat und 5 ccm Eisessig als Oxydationsmittel. Nach $^1/_4$ stündigem Kochen und Dampfdurchleiten hörte die Jodfärbung auf; trotzdem wurde noch eine halbe Stunde weiter destilliert; zum Titrieren der vorgelegten arsenigen Säure wurden 23.1 und 21.2 statt 10.65 ccm gebraucht, ein Zeichen, dafs trotz der grofsen Jodsäurekonzentration nocht nicht die Hälfte des angewandten Jods oxydiert war. Beim Abkühlen und Stehenlassen zeigte sich allmählich wieder Bräunung durch Jodabscheidung.

Trotzdem ist es jedoch nicht unwahrscheinlich, dafs man durch Steigern der Säurekonzentration gegen Ende der Reaktion günstigere Resultate erhalten kann, indem dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert wird. Auch noch andere Variationen der Versuchsbedingungen lassen eine Verbesserung der Methode erwarten, so dafs die Untersuchung hierüber noch nicht als abgeschlossen angesehen werden kann.

Nach Abschlufs dieser Experimente fiel mir auf, dafs Jannasch und Ashoff eine ähnliche kleine Fehlerquelle bei der Oxydation von Bromkalium durch Permanganat und Essigsäure gefunden haben; es liegt nahe, den Grund hierfür in Übereinstimmung mit den Befunden beim Jod in einer Oxydation des Broms zu Bromsäure zu suchen. Die geringe Reaktion zwischen Brom und Wasserdampf, welche Bugarszky beobachtete, kann hier keine Verluste hervorgerufen haben, da das Brom als Bromwasserstoff bestimmt wurde. Ebenso kann auch bei meinen Versuchen eine Reaktion dieser Art nicht angenommen werden, da das Potential des Jods zu weit unter dem des Sauerstoffes liegt, als dafs eine Wasserzersetzung durch Jod einen mefsbaren Betrag annehmen könnte; zudem wurde mit Eisenoxydsalzen die theoretische Menge Jod erhalten.

Die praktische Ausführung der Trennung der drei Halogene durch Permanganat würde sich also folgendermafsen gestalten:

Ein Siedekolben mit seitlichem Ansatzrohr wird durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch den das Rohr des Tropftrichters und ein bis auf den Boden reichendes Dampfeinleitungsrohr geht; das seitliche Ableitungsrohr taucht in einen Kolben, der eine bekannte Lösung von arseniger Säure enthält; natürlich kann man auch mit Vorteil nach JANNASCH Wasserstoffsuperoxyd vorlegen. In den Kolben kommt die zu untersuchende Lösung mit 15 ccm *n*-Natriumacetat und 5 ccm Eisessig; der Tropftrichter wird mit *n*/10 Kaliumpermanganat gefüllt; dann läfst man unter Dampfdurchleiten und Kochen solange Kaliumpermanganat zutropfen, bis der Joddampf verschwunden und ein Überschufs von Permanganat im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Jetzt wird die Vorlage entfernt, um das in ihr enthaltene Jod zu bestimmen, und eine neue Lösung vorgelegt. Dem Reaktionsgemisch fügt man eine dem Natriumacetat äquivalente Menge Schwefelsäure, also 15 ccm *n*, zu nebst der nötigen Menge Kaliumpermanganat, worauf nach den Angaben von JANNASCH und ASHOFF[1] die Abscheidung des Broms und die Bestimmung des Chlors folgt.

Elektrometrische Titration der Halogene mit Kaliumpermanganat.

Aufser dem besprochenen, auf direkter Abscheidung beruhenden Wege der Trennung von Halogenen durch ein Oxydationsmittel ist theoretisch noch eine titrimetrische Bestimmungsmethode der Chlor-, Brom-, und Jodionen nebeneinander möglich, welche auch auf der Oxydation mit Permanganat beruht; dieselbe ist durch Anwendung des Elektrometers als Indikator gegeben. Solche elektrometrischen Titrationen hat BEHREND[2] bei Fällungsreaktionen, BOETTGER[3] zu acidimetrischen Bestimmungen benutzt.

Das Prinzip dieses Verfahrens ist folgendes. Eine unangreifbare (Pt-) Elektrode zeigt, in die zu titrierende Lösung eingetaucht, gegen eine Normalelektrode das Oxydationspotential der in Lösung befindlichen Stoffe an. Wenn nun ein Oxydationsmittel dazu gebracht wird, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen dem Reduktionsmittel und seinem Reaktionsprodukt zu Gunsten des letzteren und das Potential steigt entsprechend dieser Änderung langsam an, bis die Menge des Reduktionsmittels auf einen sehr kleinen Betrag gebracht ist; dann bewirkt ein kleiner Zusatz des zur Titration

[1] *Z. anorg. Chem.* **1**, 144.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 466.
[3] Ebenda **24**, 253.

verwandten Oxydationsmittels eine relativ sehr grofse Änderung des Potentials, da nach dem, für die gewöhnliche Analyse vollständigen, Verbrauch des Reduktionsmittels das Oxydationsmittel im Überschufs vorhanden ist und sein Potential auftritt; diese sprungweise Änderung des Potentials kann nun offenbar zur Erkennung des Endes der Reaktion gebraucht werden, entsprechend dem Auftreten der Farbe oder sonst einer Eigenschaft des Titrationsmittels. Praktische Bedeutung kann die Methode da gewinnen, wo die üblichen Indikatoren versagen. Ich habe nun Versuche angestellt, um auf dem angedeuteten Wege Jod in Lösungen zu titrieren, welche aufserdem noch Brom und Chlor, oder auch beide enthalten.

Die Versuchsanordnung war folgende: Ein Becherglas nahm die zu untersuchende Lösung, eine platinierte Platinelektrode und den Heber einer Normalelektrode auf. Aus einer Bürette wird die Permanganatlösung zugefügt unter stetem Umrühren teils mit der Elektrode selbst, teils mit einem Glasstabe. Die Spannungen wurden nach der Kompensationsmethode mittels Stöpselrheostaten gemessen. Zuerst wurden einige Versuche ausgeführt, deren Zweck eine allgemeine qualitative Untersuchung der vorliegenden Verhältnisse war.

Der erste Versuch diente zur allgemeinen Orientierung über den ganzen Verlauf der Titration der Jodionen. In 50 ccm verdünnter Schwefelsäure, 10 ccm ca. $n/10$ Jodkalium, 40 ccm Wasser und a ccm ca. $n/10$ Kaliumpermanganat gab die Platinelektrode gegen die Normalelektrode ($KCl = n$) folgende Potentiale π bei Zimmertemperatur.

1.

a	π Millivolt	Differenz
0	98	
		80
2	178	
		17
4	195	
		16
6	211	
		15
8	226	
		9
10	234	
		13
12	247	
		43
14	280	
		434
16	614	
		8
18	622	
		15
20	647	

Bei 8 ccm scheidet sich Jod fest ab; man erkennt dies in der Potentialänderung an dem langsameren Steigen, da jetzt die Änderung nicht mehr durch Steigerung der Jodkonzentration und Abnahme der Jodionen, sondern nur noch durch letztere bewirkt wird; denn Jod hat jetzt als feste Phase konstante Wirksamkeit. Von 14 ccm an ändert sich das Potential beim Umrühren, sodafs die Einstellung des Elektrometers keine ganz scharfe mehr ist, was aber für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht kommt; denn das Ende der Reaktion ist mehr als genügend kenntlich durch einen den gewöhnlichen um das 30 fache überragenden, sprungweisen Anstieg des Potentials, nach welchem wieder die vorherige allmähliche Änderung auftritt.

Ein weiterer Versuch diente der genaueren Untersuchung der Gegend beschleunigter Zunahme. 7 ccm Kaliumpermanganat wurden zu einer, wie die des vorigen Versuches zusammengesetzten, Lösung getropft und dann in kleinen Intervallen folgende Potentiale gemessen (s. Fig. 1):

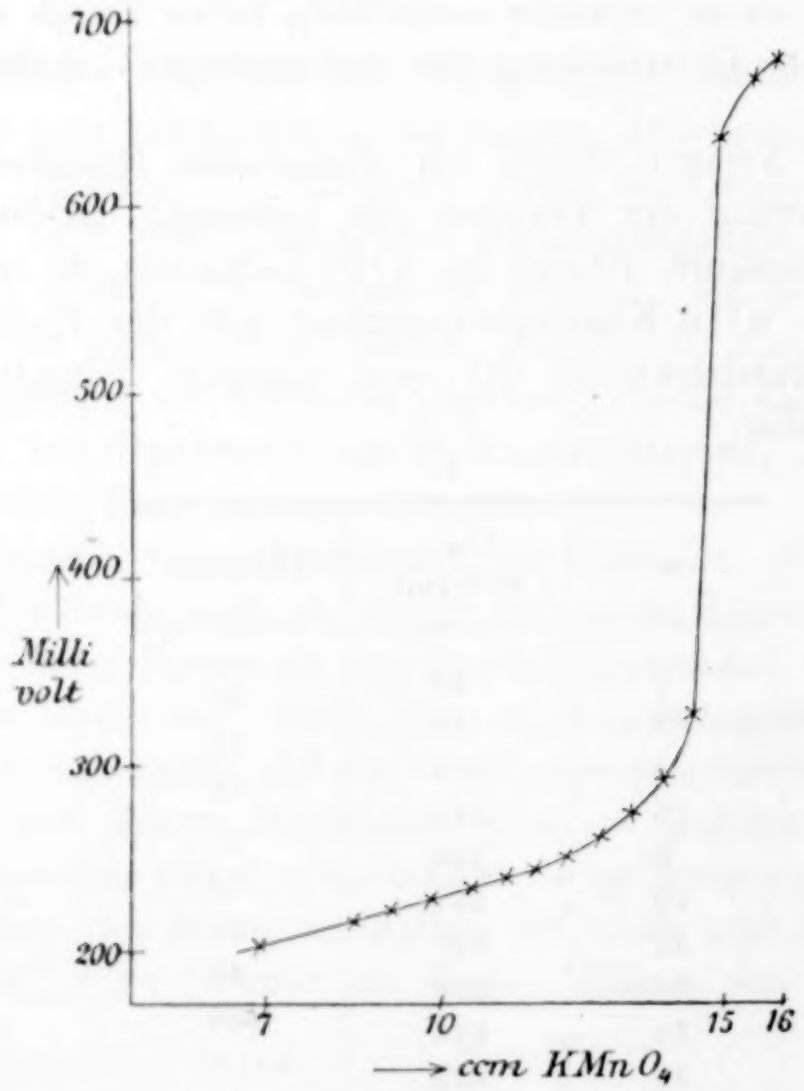


Fig. 1.

2.

a	π	Differenz
7	226	
9	235	4.2
9.5	238	3
10	241	3
10.5	243	2
11	246	3
11.5	251	5
12	254	3
12.5	258	4
13	265	7
13.5	273	8
14	286	13
14.5	331	45
15	650	**219**
15.5	683	33
16	694	11

Viel ungünstigere Verhältnisse zeigten sich beim Bromkalium. Ein Versuch, der sich von den vorigen nur durch die Anwendung von Bromkalium statt Jodkalium unterschied, ergab eine so geringe Reaktionsgeschwindigkeit, bez. eine solche Inkonstanz des Potentials, dafs sich die Messungen nicht ausführen liefsen. Es wurde daher der Versuch gemacht, eine schärfere Bestimmung dadurch zu erhalten, dafs während der Titration Dampf durch die zu untersuchende Lösung geblasen wurde. Die hiervon zu erwartenden Vorteile sind einerseits Vergröfserung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die dabei auftretende Temperatursteigerung und die kräftige Bewegung der Flüssigkeit, andererseits durch fortwährende Entfernung des abgeschiedenen Broms eine Verminderung des Potentials, solange kein Überschufs von Permanganat zugegen ist, also Vergröfserung des Sprunges. Die Resultate, welche dieses Verfahren gab, waren jedoch ebenso unscharf wie die ohne Dampf erhaltenen und liefsen auch kein plötzliches Ansteigen des Potentials erkennen. Einige Versuche wurden dann noch in der Weise abgeändert, dafs von vornherein Manganosulfat der Bromkaliumlösung zugesezt wurde, um eine schärfere Definition des Permanganatpotentials zu erhalten; jedoch besserte auch dies die Resultate keineswegs.

Ähnlich lagen die Verhältnisse beim Chlorkalium. Die stark schwefelsaure Lösung gab ein langsames, gleichmäfsiges Ansteigen des Potentials ohne Entfärbung des Kaliumpermanganats und ohne dafs ein Geruch nach Chlor auftrat; Dampfdurchleiten und Zusatz von Schwefelsäure änderten daran nichts.

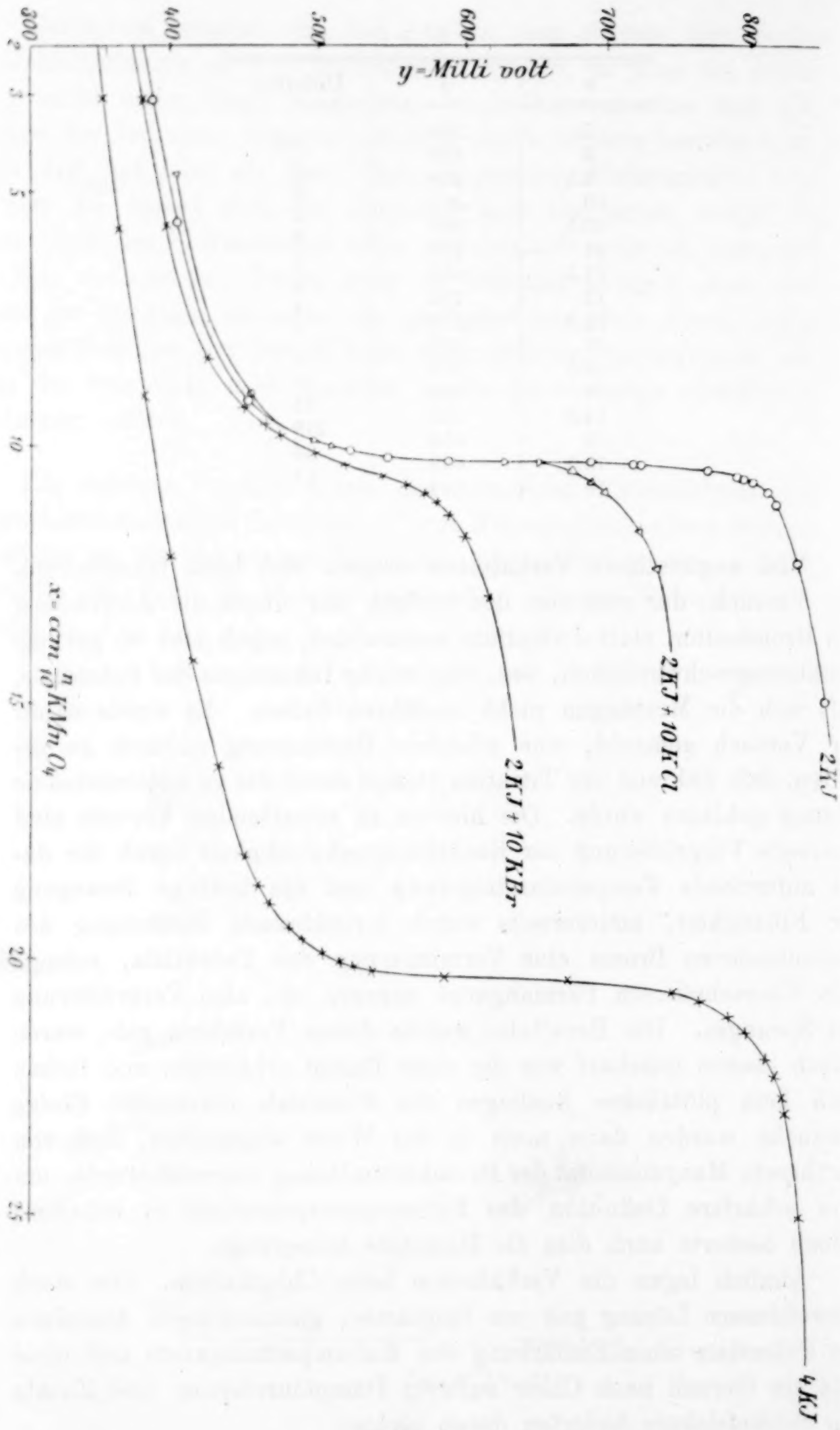

y=Milli volt
300
400
500
600
700
800
x= ccm $\frac{n}{10}$ KMn O_4
2
5
10
15
20
25
2KJ
2KJ + 10 KCl
2KJ + 10 KBr
4KJ

Fig. 2.

Nachdem so das Verhalten der einzelnen Halogene festgestellt war, wurden Versuche an Gemischen vorgenommen. Je 10 ccm Jod- und Bromkalium, 50 ccm verdünnte Schwefelsäure und 30 ccm Wasser wurden in der Weise titriert, dafs mit konstanter Geschwindigkeit $n/10$ Kaliumpermanganat aus einer Bürette in die Lösung getropft und das Potential in kurzen Zwischenräumen bestimmt wurde. Beim Verschwinden der Jodionen trat ein starker Sprung auf, beim Verbrauch der Bromionen gleichmäfsiges Steigen; ebenso gab ein Gemisch von Chlor-, Brom- und Jodkalium nur für letzteres einen Knick in der Potentialkurve. Unter diesen Umständen beschränkten sich die weiteren Versuche darauf, die Übereinstimmung der Resultate der Titration mit der angewandten Jodkaliummenge zu prüfen.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs die zu titrierende Anzahl Kubikzentimeter $n/10$ Jodkaliumlösung mit 50 ccm $n/10$ Schwefelsäure und 10 ccm gesättigter Mangansulfatlösung, sowie dem eventuellen Brom- und Chlorkalium zusammen auf 100 ccm verdünnt und bei Zimmertemperatur mit Kaliumpermanganat, 0.1 n, titriert wurden. Das Potential, wie immer gegen die Normalelektrode ($KCl = n$), wurde sofort nach kräftigem Verrühren des zugefügten Permanganats abgelesen. Folgende Tabellen enthalten die Resultate dieser Versuche. Die Spalte unter Differenz enthält den Unterschied zweier auf einander folgender Messungen für 0.1 ccm Permanganatlösung umgerechnet (s. Fig. 2).

3.

2 ccm $n/10$ KJ.

ccm	π	Differenz
0	317	
		1.5
3.05	375	
		1.1
6.00	406	
		1.6
9.00	455	
		3.8
9.55	474	
		6.8
9.80	491	
		13.5
10.00	519	
		47.0
10.10	556	
		166.0
10.20	722	
		30.0
10.34	764	
		11.4
10.50	783	
		9.0
10.60	792	
		7.0
10.70	799	
		8.0
10.80	807	
		3.0
11.00	813	
		1.1
12.00	824	
		0.7
15.05	846	

4.
4 ccm $n/10$ KJ.

ccm	π	Differenz
3	341	
6	361	0.7
9	379	0.6
12	399	0.7
14	413	0.7
16	429	0.8
18	453	1.2
18.55	461	1.3
19.00	469	1.8
19.60	486	2.8
19.68	488	2.5
19.82	492	2.9
20.04	508	7.3
20.07	512	13.3
20.14	519	10.0
20.23	537	9.5
20.35	601	53.3
20.40	660	**118.0**
20.67	732	26.6
20.80	752	15.4
21.00	769	8.5
21.25	780	4.4
21.60	795	4.3
22.05	806	2.4
23.00	815	0.9
25.00	824	0.5

5.
6 ccm $n/10$ KJ.

ccm	π	Differenz
0	262	
6	341	1.3
12	366	0.4
18	396	0.5
19.1	401	0.5
24.00	429	0.6
26.00	443	0.7
27.00	454	1.1
28.00	462	1.2
29.00	473	1.3
29.50	484	2.2
29.75	493	4.4
30.00	509	6.4
30.05	513	8.0
30.15	526	13.0
30.35	581	27.5
30.45	620	**39.0**
30.57	664	36.7
30.80	724	26.1
Unterbrechung von 1 Stunde		
30.80	783	
30.90	786	3.0
31.17	789	1.1
31.30	791	1.5
31.50	796	2.5
32.1	819	0.4
35.00	825	0.2

6.
2 ccm $n/10$ KJ + 10 ccm $n/10$ KBr.

ccm	π	Differenz
0	307	
3	369	0.2
6	400	0.1
8	427	1.2
9.1	449	2.0
9.5	460	2.8
9.75	470	4.0
10.00	487	6.8
10.10	500	13.0

6.
2ccm $n/10$ KJ + 10 ccm $n/10$ KBr.

ccm	π	Differenz
10.10	500	
10.25	524	**16.0**
10.50	552	10.4
10.60	562	10.0
10.85	575	8.7
10.95	578	3.0
11.25	591	1.0
12.00	606	0.5
13.00	620	1.4
15.00	631	0.6

7.

$2KJ + 10$ ccm $n/10$ KCl.

ccm	π	Differenz
5.05	400	
9.05	462	1.3
9.90	513	5.8
10.15	667	61.6
10.25	687	20.0
10.40	700	8.6
10.52	708	6.7
10.70	717	5.0
11.00	727	3.3
12.00	744	1.7
12.00	748	

Wenn man das Ende der Reaktion an der Stelle der schnellsten Potentialänderung annimmt, so erhält man folgende Werte der Titrationen:

8.

	ccm $n/10$ $KMnO_4$	
	gebraucht	berechnet
2 ccm KJ $n/10$	10.15	10.05
4 „ „	20.35	20.10
6 „ „	30.40	30.15
2 ccm KJ $n/10$ + 10 ccm $n/10$ KCl	10.17	10.05
2 ccm KJ $n/10$ + 10 ccm $n/10$ KBr	10.10	10 05

Unter „berechnet“ steht die Anzahl Kubikzentimeter Permanganat, die sich aus der Einstellung mit Mohr'schem Salz ergiebt. Sämtliche Zahlen sind, wie aus der Tabelle ersichtlich, bei der Titration etwas zu hoch gefunden; dies entspricht vollkommen den Abweichungen, die bei der chemischen Abscheidung des Jods beobachtet worden sind, d. h. ein Teil des Kaliumpermanganats ist zur Oxydation von Jod zu Jodsäure verbraucht.

Studien über die Einzelpotentiale von Oxydationsmitteln.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich geworden, von welcher ausschlaggebenden Bedeutung das Potential von Oxydationsmitteln und seine Beeinflufsbarkeit durch andere Substanzen speziell auch

für die Anwendung in der analytischen Chemie ist, und ich versuchte deshalb die Potentiale verschiedener Oxydations- und Reduktionsmittel unter gut definierten Bedingungen zu messen und dabei in erster Linie die Abhängigkeit des Potentials von den verschiedenen Konzentrationen, speziell der Wasserstoffionen, auf ihre Übereinstimmung mit der zu Anfang entwickelten Formel zu prüfen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden zunächst einige der Versuche von Bancroft[1] wiederholt, um dann die durch verschiedene Zusätze auftretenden Änderungen zu messen.

Als Anodenflüssigkeiten dienten Lösungen von Kaliumpermanganat ($^1/_{10}$-normal), Kaliumchlorat (gesättigt) und Kaliumbichromat ($^1/_5$-normal), als Kathodenflüssigkeiten Natriumsulfit und Natriumhyposulfit, beide $^1/_5$-normal. Aus denselben wurden verschiedene Elemente zusammengestellt, indem die betreffenden Oxydations- und Reduktionsmittel in kleine **U**-Röhren gefüllt und durch zwei kleine Heber verbunden wurden, die Chlorkaliumlösung enthielten und mit Watte verstopft waren und deren freie Enden in die beiden Schenkel eines dritten **U**-Rohres voll derselben Chlorkaliumlösung tauchten. Die Elektroden verfertigte und behandelte ich nach der Bancroft'schen Vorschrift; d. h. das Potential platinierter und dann geglühter, also grauer Platinbleche gegen einander wurde durch Auskochen mit Schwefelsäure und kurzgeschlossen Stehenlassen bis auf ca. 2 Millivolt herabgedrückt.

Die auf diese Art erhaltenen Werte waren jedoch aufserordentlich schwankend und vollkommen unsicher, trotzdem ich auf die Befolgung der Vorschriften von Bancroft grofse Sorgfalt verwandte. So erhielt ich für die Kette Pt | $K_2Cr_2O_7$ | KCl | $Na_2S_2O_3$ | Pt Werte, die zwischen 0.75 und 0.48 Volt schwankten. Durch Kurzschlufs fiel das Potential in 1 Stunde auf 0.30. Bancroft mafs für diese Kombination 0.487 Volt. Kaliumchlorat gegen Natriumthiosulfat gab 0.11—0.50 Volt, Chromsäure gegen Ferrocyankalium mit Kalilauge 0.92—1.12, Kaliumchlorat mit überschüssiger Schwefelsäure gegen Ferrocyankalium mit Kalilauge 1.38—1.41. Bancroft fand für die beiden letztgenannten Ketten 0.925 Volt und 0.940 Volt.

Da mit derartig inkonstanten Werten die weiteren Messungen nicht angestellt werden konnten, so versuchte ich durch Änderung des Elektrodenmaterials und schärfere Definition der Lösungen, d. h.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **10**, 387.

Hinzufügen der beim Stromdurchgange entstehenden Reaktionsprodukte[1] günstigere Resultate zu erzielen; zuerst aber bemühte ich mich, herauszubringen, ob eventuell nur einige Oxydationsmittel unscharfe Werte gaben; ich mafs daher die beiden Elektroden einer Kette einzeln gegen die Normalelektrode ($KCl = n$). Die Platinelektroden waren platiniert und ungeglüht, also schwarz. Die Kette Pt | $Fe(CN)_6K_4$ | N.El. gab

sofort nach dem Aufbau	0.154 Volt,
nach 6 Minuten	0.169 „
nach 9 Minuten	0.169 „
nach 48 Minuten	0.167 „
nach 1 Stunde 19 Minuten	0.167 „
nach 2 Tagen	0.168 „
nach 2 Tagen 4 Stunden	0.167 „
nach 3 Tagen	0.155 „

Der Wert für das Potential hatte sich also 6 Minuten nach der Zusammensetzung eingestellt und hielt sich mit nur 2 Millivolt Abweichung 2 Tage lang konstant.

Dagegen betrug das Potential der Kette Pt | $H_2Cr_2O_7$ | N.El.

sofort nach der Zusammenstellung . .	0.787 Volt,
nach 25 Minuten	0.807 „
nach 1 Stunde 38 Minuten	0.825 „
nach 2 Tagen 1 Stunde	0.906 „
nach 3 Tagen	0.917 „

Neumann[2] mafs diese Kette und fand 0.827 Volt.

Eine Lösung von Chromsäure und Chromalaun gab mit der schwarzen Platinelektrode gegen die Normalelektrode gemessen

	0.819 Volt,
nach 36 Minuten	0.853 „
nach 2 Tagen	0.901 „

Dieselbe Flüssigkeit lieferte mit der Goldelektrode unter gleichen Bedingungen den Wert

	0.682 Volt,
nach 4 Stunden 45 Min.	0.786 „
nach 21 Stunden	0.816 „
nach 21 Stunden 5 Min.	0.822 „

Vor der letzten Messung hatte die Elektrode 5 Minuten aufserhalb der Flüssigkeit sich an der Luft befunden.

---

[1] Peters, *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 193.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 228.

In der Art dieser Beispiele wurden noch eine grofse Anzahl von Versuchen ausgeführt, wobei noch verschiedene andere Reduktions- und Oxydationsmittel geprüft wurden; als Elektrodenmaterial diente platiniertes Gold, grau und schwarz platiniertes Platin, auch blankes und Kohle; es stellte sich jedoch nur für ganz wenige Stoffe eine scharfe Mefsbarkeit heraus, nämlich für Jodjodkalium, Ferri- und Ferrosalze, Ferri- und Ferrocyankalium, also nur solche Reagentien, deren Wirksamkeit keine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration hervorruft.

Herr Dr. K. Schaum in Marburg machte mir in liebenswürdiger Weise die Mitteilung, dafs er bei einer grofsen Reihe von nicht publizierten Versuchen ähnliche Verhältnisse gefunden und die Unmefsbarkeit der sauerstoffliefernden Oxydationsmittel konstatiert habe. Vergleiche auch den Versuch von Price, das Oxydationspotential von Kaliumpersulfat zu messen.[1]

Unter diesen Umständen sah ich davon ab, die Säureabhängigkeit der Oxydationsmittel exakt zu untersuchen und führte nur einen mehr qualitativen Versuch darüber aus, folgenden Inhalts.

In ein Becherglas, das 100 ccm ca. $n/100$ Kaliumpermanganat enthielt, liefs ich aus einer Bürette unter starkem Rühren verdünnte Schwefelsäure fliefsen, während das Potential in kleinen Zwischenräumen gemessen wurde.

Da dieser Versuch nur die Art der Änderung der elektromotorischen Kraft angeben soll, gebe ich nur die graphische Darstellung der Zahlen als Kurve, und zwar habe ich statt der Volumprozente Schwefelsäure die Logarithmen dieser Gröfsen aufgetragen. Dadurch wird die Übersicht insofern erleichtert, als die Theorie für diese Darstellung eine gerade Linie fordert. Bei diesem Versuche sind nämlich in der allgemeinen Formel:

$$\pi = \frac{RT}{sF} \ln \frac{(Ox)^n . (H^{\cdot})^{2 \cdot m}}{(Rd)^{n1} . k^m}$$

alle Gröfsen konstant aufser $(H^{\cdot})$; folglich ist π dem Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration proportional, oder, wenn sich die Spaltung der Säure nicht sehr ändert, auch annähernd der Konzentration der Säure selbst; in der graphischen Darstellung mufs dies durch eine gerade Linie zum Ausdruck kommen. Wie die Figur zeigt, ist diese Forderung der Theorie erfüllt bis auf die kleine Abweichung, welche sich aus dem abnehmenden Spaltungs-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 474.

grad der Säure beim Konzentrieren derselben erklärt. Die Potentiale wachsen ebenso wie die Wasserstoffionenkonzentration etwas langsamer, als der Proportionalität entspricht (s. Fig. 3).

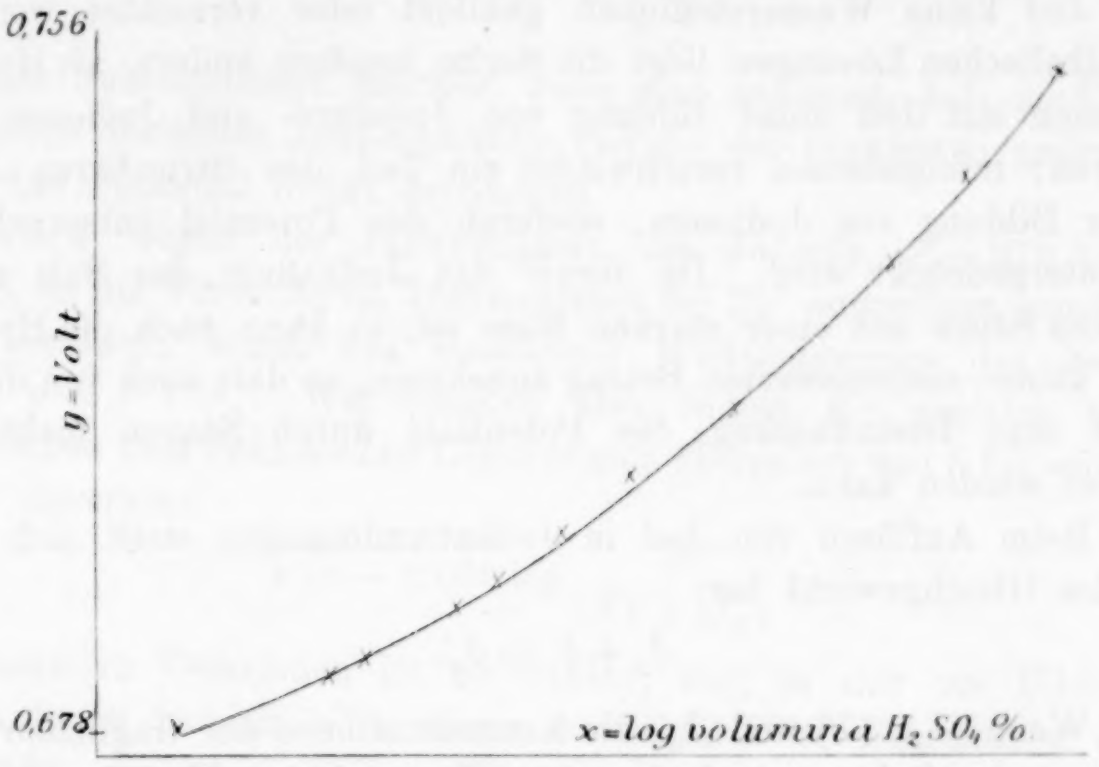


Fig. 3.

Das Potential der Jodelektrode.

Die einzige Substanz, welche von den untersuchten Oxydationsmitteln brauchbare Potentialwerte gab und noch nicht genauer in dieser Richtung untersucht war, ist das Jod. Da dieser Körper in der analytischen Chemie eine so grofse Rolle spielt und er auch vom theoretischen Standpunkt aus als Anionen liefernd interessant ist, mufste eine nähere Untersuchung seines Potentials unter verschiedenen Bedingungen sehr lohnend erscheinen.

Bei gut definierten Verhältnissen erhielt ich mit Jodlösungen genügend konstante Zahlen, wenn diese auch nicht annähernd so scharf waren, wie die mit Metallen in den Lösungen ihrer Ionen zu erzielenden.

Von vornherein war zu erwarten, dafs das Gleichgewicht, welches sich zwischen dem Jod, J_2, und seinem Ion, J', einerseits und dem komplexen Trijodion, J_3', andererseits herstellt, auf das Potential von Einflufs sein würde, so dafs sich also der Spannungsunterschied zwischen Flüssigkeit und Elektrode nicht in der Weise nach der NERNST'schen Formel berechnen läfst, dafs man das Verhältnis der Konzentration des titrierbaren zu der des gebundenen

Jods, resp. der Jodionen in Rechnung setzt. Aufserdem liefs sich vorhersagen, dafs sich die Spannung in saurer Lösung von der Säurekonzentration unabhängig erweisen würde, da bei der Ionisation von Jod keine Wasserstoffionen gebildet oder vernichtet werden. In alkalischen Lösungen liegt die Sache insofern anders, als Hydroxylionen mit Jod unter Bildung von Jodsäure- und Jodionen reagieren; infolgedessen verschwindet ein Teil des titrierbaren Jods unter Bildung von Jodionen, wodurch das Potential entsprechend heruntergedrückt wird. Da ferner das Jodkalium das Salz einer starken Säure mit einer starken Base ist, so kann auch die Hydrolyse keinen nennenswerten Betrag annehmen, so dafs auch von dieser Seite eine Beeinflussung des Potentials durch Säuren nicht erwartet werden kann.

Beim Auflösen von Jod in Jodkaliumlösungen stellt sich folgendes Gleichgewicht her:

$$J_2 + J' \gtrless J_3'.$$

Wenn (J_2), (J') und (J_3') die Konzentrationen der fraglichen hier reagierenden Substanzen bedeuten, so ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$(J_2).(J') = (J_3)'.k.$$

Hierin bedeutet das Zeichen $\gtrless$, wie üblich, dafs die Reaktion praktisch umkehrbar ist; der Vorgang verläuft also sowohl von links nach rechts, wie auch von rechts nach links; k ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion. Dieses Gleichgewicht ist durch die Arbeiten von Le Blanc und Noyes,[1] Jakowkin[2] und Noyes und Seidensticker[3] nachgewiesen und erforscht.

Es ist vorauszusehen, dafs, wenn die Nernst'sche Gleichung für das Potential eines in Ionen übergehenden Metalles sich auf das Jod anwenden läfst, das freie Jod, J_2 der Gleichung, die Rolle des Metalles spielt. Um hierfür einen konstanten Wert zu erhalten, wurden zunächst für Jod gesättigte Lösungen von Jodkalium verschiedener Konzentration hergestellt und bei Gegenwart von festem Jod gemessen; denn da das Jod als fester Körper eine konstante Wirksamkeit hat, mufs auch das direkt mit ihm im Gleichgewicht stehende freie Jod ein konstantes chemisches, also auch elektrisches

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 401.
[2] Ebenda **13**, 539 und **20**, 19.
[3] Ebenda **26**, 357.

Potential haben. Man kann demnach für Jod in die bekannte Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

folgende Substitutionen machen, wenn man annimmt, dafs die Konzentration des freien Jods einerseits und die des ionisierten andererseits das Potential direkt bestimmen.

$n = 1$ wegen der Einwertigkeit des Jodions; $T = 273 + 25 = 298$, da die Versuche im Thermostaten bei 25° ausgeführt wurden; $P =$ konstant, wegen des konstanten Wirkungswertes des festen Jods; $p = J' + J_3'$. Wir erhalten also, indem wir zugleich vom natürlichen zum dekadischen Logarithmus übergehen und R für seinen Wert einsetzen:

$$\pi = - 0.059 \log \frac{P}{(J') + (J_3')}.$$

Das negative Vorzeichen ist zu wählen, weil es sich um Bildung von Anionen handelt. Da dieser Ausdruck keine Berechnung von π zuläfst, weil der absolute Wert von P unbekannt ist, so mufs man, um die Theorie zu prüfen, zu Konzentrationsketten seine Zuflucht nehmen; man führt also die Differenz zweier solcher Potentiale von Elektroden in verschieden konzentrierten Jodkaliumlösungen in die Rechnung ein und erhält so:

$$\pi_1 - \pi_2 = - 0.059 \left(\log \frac{P}{(J')_1 + (J_3')_1} - \log \frac{P}{(J')_2 + (J_3')_2} \right)$$

$$= - 0.059 \log \frac{(J')_2 + (J_3')_2}{(J')_1 + (J_3')_1}.$$

In dieser Berechnung kommen immer die Konzentrationen der Jodionen vor; man mufs also, wenn man das Potential zwischen zwei solchen Jodjodkaliumlösungen berechnen will, aus der Konzentration derselben die der Jodionen ableiten, da ja das Salz immer nur zum Teil dissoziiert ist. Die Konzentration der Ionen eines Elektrolyten ist gleich der Gesamtkonzentration desselben, multipliziert mit dem Verhältnis der Leitfähigkeit bei der betreffenden zu der bei unendlicher Verdünnung.[1]

$$(J') = (KJ) \frac{\lambda c}{\lambda \infty}$$

und

$$\frac{(J')_1}{(J')_2} = \frac{(KJ)_1 \lambda c_1}{(KJ)_2 \lambda c_2}.$$

[1] Nernst, *Theoretische Chemie* (1898), S. 350.

Man mufs also die betreffenden Jodkaliumkonzentrationen mit ihren Leitfähigkeiten multiplizieren, um für die Konzentrationskette den richtigen Wert zu erhalten.

Das an der Berührungsstelle der Jodkaliumlösungen mit der Normalelektrode auftretende Potential ist wegen der fast gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten von Chlor-, Jod- und Kaliumionen zu vernachlässigen. Doch ist zu berücksichtigen, dafs durch die geringere Wanderungsgeschwindigkeit der Trijodionen, J_3', ein kleines, die Versuchsfehler unter Umständen überschreitendes Potential an der Berührungsstelle von Jodjodkalium und Kaliumchlorid entsteht. Um eine Vorstellung von der Gröfse desselben zu bekommen, wurden folgende Überlegungen angestellt.

Eine angenäherte Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Trijodions erhält man aus dem Vergleich der Leitfähigkeiten von reinen und mit Jod versetzten Jodkaliumlösungen. Eine solche Doppelmessungsreihe haben Le Blanc und Noyes [1] ausgeführt. Die quantitative Verwertung derselben ergiebt sich durch Benutzung der Messungen von Jakowkin [2] über die Konzentration des Trijodkaliums in jodhaltigen Jodkaliumlösungen.

Die Leitfähigkeit einer Jodkaliumlösung nimmt ab, wenn man Jod darin auflöst. Diese Differenz ist, wenn man die nach den Gefrierpunktsmessungen von Le Blanc und Noyes [1] berechtigte Annahme macht, dafs das Trijodkalium etwa ebenso weit in Ionen gespalten ist, wie das Jodkalium, lediglich dadurch verursacht, dafs von den Jodionen der Bruchteil α in die schlechter leitenden, langsamer wandernden Trijodionen übergegangen ist. Die Menge dieser komplexen Ionen ist aus den Jakowkin'schen Zahlen bekannt. Wir erhalten also für die molekulare Leitfähigkeit L_1 der Jodjodkaliumlösung

$$L_1 = \left(L_k + (1-\alpha) L_{J'} + \alpha L_{J_3'}\right).\beta, \qquad (1)$$

wenn mit β der Ionisationsgrad des Jodkaliums und mit L die molekulare Leitfähigkeit des als Index geschriebenen Ions bezeichnet wird. Die Leitfähigkeit einer jodfreien Jodkaliumlösung, auf die gleiche Form gebracht, wie die der jodhaltigen, ist

$$L_2 = \left(L_k + (1-\alpha) L_{J'} + \alpha L_{J'}\right).\beta; \qquad (2)$$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 401.
[2] Ebenda **20**, 19.

Gleichung (1) von (2) subtrahiert, ergiebt

$$L_2 - L_1 = \alpha\beta L_{J'} - \alpha\beta L_{J_3'};$$

oder

$$L_{J_3'} = L_{J'} - \frac{L_2 - L_1}{\alpha\beta}.$$

Die in dieser Weise gefundene molekulare Leitfähigkeit des Trijodions ist etwa gleich 60, wenn die des Jodions gleich 73 angenommen wird.

Da sich nun das Potential der Trijodkaliumlösung gegen die des Chlorkaliums nicht berechnen läfst, da letztere für Trijodionen nicht definiert ist, so mufs man, da auch eine direkte Messung nicht ausführbar erscheint, auf die Zahlen zurückgreifen, welche Lösungen von Ionen entsprechender Wanderungsgeschwindigkeiten gegen einander geben. Chlornatrium und Chlorlithium sind dafür zu verwerten, da $L_{Na'} : L_{Li'}$ annähernd gleich $L_{J_3'} : L_{Cl'}$ ist. NERNST [1] mafs für 0.1 *n*-NaCl/0.1 *n*-LiCl das Potential 0.0027 Volt. Dies würde also auch annähernd der Wert sein, der an der Berührungsstelle von 0.1 *n*-KJ_3/0.1 *n*-KCl aufträte. Für eine stärkere Lösung von KJ_3 würde sich dieser Wert entsprechend erhöhen, für eine schwächere verringern. Da Kalium das schneller wandernde Ion ist, wird die Chlorkaliumlösung positiv, die Jodjodkaliumlösung negativ; das Diffusionspotential wirkt also dem an den Elektroden entstehenden Oxydationspotential entgegen.

Diese Überlegungen haben jedoch alle zur Voraussetzung, dafs die Lösungen des Trijodkaliums rein, d. h. ohne Zusatz eines indifferenten Elektrolyten an die des Chlorkaliums grenzen. Nun ist jedoch in Lösungen, die nicht für Jod gesättigt sind, die Konzentration der Trijodionen klein gegen die der Jodionen, so dafs die Elektrizitätsleitung zum grofsen Teil durch die Bewegung der Chlor-, Jod- und Kaliumionen bewirkt wird, wobei keine elektrische Spannung auftritt; für solche Ketten können wir also das Diffusionspotential vernachlässigen. Dagegen beträgt in für Jod gesättigten Lösungen die Konzentration der komplexen Trijodionen die Hälfte der gesamten Jodionenkonzentration, so dafs hier ein gröfserer Teil des berechneten Potentials in Wirkung tritt. Wir müssen also zu dem gemessenen Potential der für Jod gesättigten Jodkaliumlösung eine mit Abnahme der Konzentration des Jodkaliums kleiner werdende Gröfse addieren, die im Maximum 3 Millivolt nicht über-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 166.

schreiten kann, um das reine Oxydationspotential zu erhalten; oder aber, wenn wir eine solche Korrektion nicht anbringen, so ist ein kleines Ansteigen der Gleichgewichtskonstanten bei Abnahme der Jodkaliumkonzentration zu erwarten, da diese Konstante dem Potential proportional ist.

Nachstehende Tabelle enthält in Spalte I die Verdünnung der Jodkaliumlösungen, in Spalte II die Potentiale dieser mit Jod gesättigten Lösungen gegen die Normalelektrode ($KCl = n$) gleich 0.560 Volt, in Spalte III die Differenzen zweier auf einander folgender Potentiale und in Spalte IV deren berechneten Wert; schliefslich in Spalte V den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten, nach der Formel:

$$\log K = \frac{\pi}{0.0259} + \log \frac{(J')^2}{(J_2)}$$

berechnet. Hierin wurde die Konzentration des „freien Jod“ der Löslichkeit von Jod in reinem Wasser gleich gesetzt; [1] die Jodionenkonzentrationen (J') ergaben sich aus den Leitfähigkeitsmessungen von Le Blanc und Noyes [2] und Ostwald.[3] Die Ungenauigkeit, welche den Leitfähigkeitsmessungen anhaftet, bedingt eine entsprechende Ungenauigkeit der theoretischen Spannungswerte, ein Umstand, der sich besonders deutlich in dem unregelmäfsigen Gange der sich ergebenden Differenzen in Spalte IV zeigt. Das regelmäfsige Ansteigen der Gleichgewichtskonstanten ist zum Teil, wie oben gezeigt, darauf zurückzuführen, dafs das Potential ohne Korrektion

8.

I.	II.	III.	IV.	V.
		Differenzen		
KI	Volt	gefunden	berechnet	log K
$v =$ 1	−0.279			12.09
2	−0.295	16 = 1.16	16.9	12.08
4	−0.313	18 = 1.18	17.1	12.12
16	−0.351	38 = 2.19	16.7·2	12.38
64	−0.391	40 = 2.20	17.0·2	12.47
256	−0.432	41 = 2.20½	17.1·2	12.66
1024	−0.473	41 = 2.20½	17.5·2	12.87

[1] Noyes und Seidensticker, *Zeitschr. phys. Chem.* **27**.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 402.
[3] *Lehrb. d. Allgem. Chemie* **2**, 734.

für die Diffusionskette in Rechnung gesetzt worden ist. Jedoch übertrifft die hierdurch zu erwartende Änderung den beobachteten Gang. Es finden sich also auch hier kleine Unregelmäfsigkeiten, wie sie ebenso beim Übergang von konzentrierten zu verdünnten Jodjodkaliumlösungen beispielsweise für die Dissoziation des Trijodions [1] gefunden worden sind.

Der Wert $\pi = 0.279$ für $v = 1$ ist übrigens völlig unabhängig, das heifst mit neu bereiteten Lösungen und nach durchgreifendem Umbau des Mefsapparates genau wiedergefunden worden.

Die andere Möglichkeit, eine der Konzentrationen zu ändern, die für das Potential mafsgebend sind, ist die, dafs man bei gleichbleibender Jodkaliumkonzentration verschiedene Mengen Jod löst. Man bekommt dann Konzentrationsketten, die denen mit verschieden konzentrierten Amalgamen als Elektroden zu vergleichen sind. Für eine derartige Kette gilt die Formel: [2]

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{sF}\left(\ln\frac{P_1}{p} - \ln\frac{P_2}{p}\right) = \frac{RT}{sF}\ln\frac{P_1}{P_2};$$

hierin ist P_1, resp. P_2 die Konzentration des in Ionen übergehenden Stoffes, während s die elektrochemische Valenz, d. h. die Anzahl Ionenladungen ist, die beim Verschwinden eines Moleküls der Substanz entstehen. Da wir hier $J_2 \gtrless 2J'$ haben, so ist $s = 2$. Die Konzentration des freien Jods ist gleich der des angewandten, des titrierbaren, multipliziert mit einem Faktor x, welcher angiebt, ein wie grofser Teil des Jods von dem Trijodion abgespalten, also frei ist. Demnach erhält die Gleichung, wenn die Konzentrationen des angewandten Jods sich wie eins zu zwei verhalten, folgende Form:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{0.059}{2}\log\frac{(J_2)}{(J_2)'} = 0.0295\log\frac{2x}{x'}.$$

Die Werte von x sind zum Teil den experimentellen Daten von Jakowkin zu entnehmen. Aufserdem ergiebt sich für den Fall, dafs das titrierbare Jod sehr wenig ist gegenüber dem Jodkalium, ein Grenzwert. Indem sich nämlich der Faktor x mit der Abnahme des titrierbaren Jods bei gleichbleibendem Jodkalium asymptotisch der Null nähert, sich also bei geringen Jodkonzentrationen nur wenig ändert, so vereinfacht sich die Gleichung für diesen Grenzfall, dem

---

[1] Jakowkin, *Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 19.

[2] Ostwald, *Grundrifs der Allgem. Chemie* (1899), S. 442 f.

die an Jod sehr verdünnten Jodjodkaliumlösungen sehr nahe kommen, zu der Form:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0.0295 \log 2 = 0.0089 \text{ Volt.}$$

Wie die folgenden Tabellen zeigen, nähern sich die gemessenen Differenzen thatsächlich mit der Verdünnung dieser Zahl, und zwar um so eher, je gröfser die Konzentration des Jodkalium ist, je früher also die Menge des Jods gegen die der Jodionen verschwindet.

10.

KJ *n*.

Jod	Milliv.	Differenz gef.	Differenz ber.
$v =$ 1	264		
2	252	12	
4	238	14	10.2
8	228	10	9.2
16	218	10	8.9
32	208	10	8.9
64	199	9	8.9
128	189	10	8.9
256	180	9	8.9
512	172	8	8.9

11.

KJ *n*/8.

Jod	Milliv.	Differenz gef.	Differenz ber.
$v =$ 32	300		
64	290	10	9.8
128	280	10	9.1
256	271	9	9 1
512	261	10	
1024	252	9	
2048	244	8	▼
4096	235	9	8.9

12.

KJ *n*/10.

Jod	Milliv.	Differenz gef.	Differenz ber.
$v =$ 1	334		
2	313	21	
4	300	13	
8	289	11	
16	279	10	
32	270	9	11.1
64	262	8	
128	252	10	
256	242	10	
512	234	8	
1024	228	6	
2048	218	10	
4096	211	7	▼
8192	203	8	8.9

13.

KJ *n*/100.

Jod	Milliv.	Differenz gef.	Differenz ber.
$v =$ 1	384		
2	367	17	
4	352	15	
8	343	9	
16	332	11	
32	324	8	
64	315	9	
128	304	11	↓
256	297	7	8.9

Die Potentiale der an Jod gesättigten Lösungen wurden folgendermafsen gemessen. Ein Präparatenglas von ca. 50 ccm Inhalt diente zur Aufnahme der zu untersuchenden Jodjodkaliumlösung. Dasselbe ist durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen, der des besseren Haltes wegen auf einen übergreifenden Holzdeckel geleimt ist. Durch die drei Öffnungen gehen die Platinelektrode, ein Rührer und der Heber der Normalelektrode. Die Platinelektrode bestand aus einem Platinblech von ca. 3 cm Länge und 2 cm Breite und war mittels eines angeschweifsten Platindrahtes in eine Glasröhre eingeschmolzen; der Kontakt mit dem Mefsapparat wurde durch einen Tropfen Quecksilber in der Röhre, in den ein Kupferdraht eintauchte, hergestellt. Der Heber der Normalelektrode war mit einer gelatinierten Chlorkaliumlösung gefüllt und wurde von Zeit zu Zeit erneuert; das eintauchende Ende wurde, um die Diffusion zu verlangsamen, etwas zusammengezogen. Um die Lösung an der Elektrode stets für Jod gesättigt zu erhalten, wurden auf derselben bei Beginn der Versuchsreihe Jodkrystalle erzeugt, entweder durch Verdünnen eines Tropfens ganz konzentrierter Jodjodkaliumlösung oder durch Verdunsten einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff. Aufserdem wurde pulverisiertes Jod im Überschufs zu der Lösung gegeben und durch einen Rührer in der Flüssigkeit umhergewirbelt. Dieser Rührer bestand einfach aus einem Glasstab, dessen eines Ende in der Hitze zwischen zwei Asbestplatten so umgebogen und plattgedrückt worden war, dafs die entstandene Fläche bei der Drehung des Rührers den Bodenkörper zugleich im Kreise und in die Höhe wirbelte. Als Führung diente eine Glasröhre, deren Lumen den Umfang des Stabes möglichst wenig übertraf; das herausragende Ende hing vermittelst eines kurzen Stückes Gummischlauch an der vertikalen Axe einer kleinen Riemenscheibe, die durch einen Heifsluftmotor in schnelle Drehung versetzt wurde. Das Gefäfs mit der Jodlösung stand ebenso wie die Normalelektrode im Thermostaten bei 25°. Zur Messung der Potentiale diente die Kompensationsmethode, und zwar ergaben sich die zum Gegenschalten gebrauchten bekannten Potentiale durch Verschieben eines Kontaktes auf einem Widerstandsdraht, an dessen Enden die Potentialdifferenz von 1 Volt herrschte. Die genaue Beschreibung der Methode findet sich in der Dissertation von A. Thiel: Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren. (Giessen 1900.)

Während auf diese Weise bei an Jod gesättigten Lösungen recht konstante Werte sich einstellten, die erst bei extremen Ver-

dünnungen unsicher wurden, liefs sich dies bei ungesättigten Lösungen nicht erreichen. In der Vermutung, dafs diese Inkonstanz durch Entweichen von Jod verursacht sei, verfertige ich mir einen Apparat, bei welchem diese Fehlerquelle beseitigt war. Eine Platinelektrode wurde in eine einseitig geschlossene Glasröhre von ca. 2 cm Durchmesser eingeschmolzen, der herausragende Platindraht durch eine aufgesiegelte, an der Ansatzstelle kappenförmig erweiterte Glasröhre geschützt und die ganze Röhre zur U-Form gebogen; an das freie Ende derselben wurde eine engere Glasröhre angeschmolzen, in welche der Heber der Normalelektrode eingeschliffen war.

Zur Messung füllte ich die ganze Röhre mit der Jodjodkaliumlösung und setzte den Heber der Normalelektrode ohne Zurücklassung einer Luftblase in den Schliff ein. Trotzdem bei dieser Anordnung eine Konzentrationsänderung durch Entweichen von Bestandteilen der Flüssigkeit so gut wie ausgeschlossen war, konnten doch auf diese Weise keine konstanten Zahlen erhalten werden. Man mufs also eine allmähliche Veränderung in der Flüssigkeit selbst annehmen. Infolgedessen stellte ich die Versuche in der Weise an, dafs ich die Lösung nur etwa eine viertel Stunde lang beobachtete und dann sofort die neue Lösung herstellte und mafs. Die hierbei zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeiten dienenden Gefäfse unterschieden sich von den zur Messung bei Gegenwart von festem Jod gebrauchten nur durch das Fehlen des Rührers. Um die bei dieser Methode unvermeidlichen Versuchsfehler möglichst herabzudrücken, machte ich stets zwei unabhängige Reihen von Versuchen nebeneinander. In den Tabellen sind die Mittelwerte der beiden Parallelreihen wiedergegeben. Die Versuchsflüssigkeiten entstanden durch Mischung zweier an Jodkalium gleichkonzentrierter Lösungen, von denen die eine das Jod in der zuerst gemessenen Konzentration enthielt, während die andere jodfrei war. Die Lösungen wurden durch Abwägen der erforderlichen Substanzmengen direkt im tarierten Mefskolben und Auffüllen bei 25° hergestellt. Die Messung des Potentials der Jodlösung geschah sofort in einem vorgewärmten Elektrodengefäfs; darauf wurden mit einer Pipette 20 ccm davon in ein neues Elektrodengefäfs gefüllt, mit 20 ccm der jodfreien Jodkaliumlösung gemischt und das Potential der entstandenen Lösung bestimmt etc. Sämtliche Flüssigkeiten und Gefässe befanden sich dauernd im Thermostaten, sodafs durch Temperaturschwankungen keinerlei Störungen der Messungen zu befürchten waren.

Ebenso wie bei den Versuchen, das Brom elektrometrisch zu titrieren, zeigte sich auch bei der Messung des Potentials von Bromkaliumlösungen die Unmöglichkeit, bestimmte Werte zu erhalten. Als Messungen in Gefäfsen, wie sie zur Bestimmung des Jodpotentials gedient hatten, keine konstanten Resultate gaben, benutzte ich, da die Gefahr des Entweichens von Brom infolge seines höheren Dampfdruckes noch gröfser ist als beim Jod, die U-förmigen Gefäfse mit eingeschmolzenen Platinelektroden und eingeschliffenem Heber der Normalelektrode, die ich weiter oben beschrieben habe. Eine Abänderung wurde insofern daran vorgenommen, dafs ich dem Gefäfs rechtwinklige Form gab, um durch Kippen der Röhre die Elektrode mit dem im Überschufs vorhandenen Brom bespülen zu können. Eine weitere Abänderung der Methode bestand darin, dafs ich statt Platin Kohleelektroden benutzte. Diese wurden aus dünnen Bogenlampenkohlen hergestellt, indem ich letztere mit Wasser auskochte, im Gebläse trocknete und durch Erhitzen in geschmolzenem Paraffin die Luft daraus entfernte. Die Resultate waren jedoch mit diesen Elektroden ebenso wenig brauchbar, wie mit Platin, während sich in einem anderen Falle solche mit Paraffin getränkten Kohleelektroden ausgezeichnet bewährten.

Es wurden noch einige Versuche gemacht, um den eventuellen Einflufs der Säurekonzentration auf das Jodpotential zu bestimmen. Ich stellte zu diesem Zweck drei Lösungen her, welche für Jodkalium $n/10$ und für Jod gesättigt waren; aufserdem war die erste normal für Natriumacetat und $n/10$ für Essigsäure, die zweite enthielt in 75 ccm 10 ccm Schwefelsäure und die dritte war $n/10$ an Borax.

Die Messung ergab folgende Resultate.

1. Jod gesättigt, KJ $n/10$; H_2SO_4 $2n/15$ 0.303 Volt.
2. „ „ „ NaAc.n; HAc $n/10$ 0.305 Volt.
3. „ „ „ Borax $n/10$ 0.306 Volt.

Bei Zusatz von Kalilauge zu der letzten Lösung fiel der Wert schnell und stark.

Die Messungen zeigen, dafs bei stark sauren, sehr schwach sauren und schwach alkalischen Lösungen das Potential des Jods in Übereinstimmung mit der Theorie annähernd dasselbe ist; die gröfste Differenz, welche 3 Millivolt beträgt, ist noch durch Versuchs-

fehler und die Diffusionspotentiale an der Berührungsstelle der Jodjodkaliumlösung mit der Normalelektrode vollkommen zu erklären.

Studien über die Sauerstoffelektrode.

Da die sauerstoffabgebenden Oxydationsmittel im Gegensatz zu anderen nicht scharf meſsbar sind, so lag die Vermutung nahe, daſs eben die Bildung von Sauerstoff diese Schwierigkeiten verursachte. Es muſste daher von gröſstem Interesse sein, das Verhalten von Sauerstoffelektroden genauer kennen zu lernen. Ich versuchte daher, um hierüber Aufklärung zu erhalten, Sauerstoffpotentiale zu messen.

Der Apparat, dessen ich mich hierbei bediente, war folgendermaſsen konstruiert. Ein Glasrohr von ca. 3 cm Durchmesser und 12 cm Länge wurde an einem Ende durch einen Korkstopfen verschlossen und mit Paraffin gedichtet. Durch den Stopfen führte eine Elektrode und ein nach aufsen in eine lange Kapillare ausgezogenes und umgebogenes Glasrohr zur Ableitung der Gase. Als Elektroden dienten den bei der Messung anderer Oxydationsmittel gebrauchten ähnliche; auf das Platinieren wurde groſse Sorgfalt verwandt. Das Einleiten der Gase geschah durch eine von unten in das Elektrodengefäſs eingeführte Glasröhre. Zwei solcher Apparate standen in einem Becherglas mit $n/10$ Schwefelsäure.

Zuerst versuchte ich, die Wasserstoff—Sauerstoffkette zu messen, beide Elektroden gegen einander und einzeln gegen die Normalelektrode. Dabei ergab sich die Unmöglichkeit, bei eintauchenden Elektroden durch Gasdurchleiten konstante Werte zu erhalten, und zwar zeigte sich bei der Beobachtung der Einzelpotentiale, daſs der Wasserstoff nur etwa um 2 Millivolt schwankte, während der Sauerstoff sehr groſse Änderungen erlitt.

Ich schlieſse eine Beobachtungsreihe an, aus der dies Verhalten deutlich hervorgeht. Ein Paar der oben beschriebenen Elektrodengefäſse wurde mit Sauerstoff und Wasserstoff gefüllt und Messungen daran vorgenommen; dann lieſs ich den Sauerstoff in das Wasserstoff- und den Wasserstoff in das Sauerstoffgefäſs treten. Ich erhielt so folgende Zahlen.

Zeit nach Umwechseln der Gasströme	O_2 | H_2	O_2 | N.El.	N.El. | H_2
3 Minuten	0.130	—	—
4 „	0.740	—	—
6 „	0.930	—	—
8 „	0.952	0.622	0.330
10 „	0.956	0.617	0.339
12 „	0.958	0.626	0.332
14 „	0.966	0.6328	0.340
17 „	0.9670	0.6394	0.3342
23 „	0.9780	0.6440	0.3386
26 „	0.9780	0.6440	0.3340
29 „	0.9840	0.6440	0.3400
32 „	0.9860	0.6520	0.3340
35 „	0.9886	0.6526	0.3360
38 „	0.9902	0.6548	0.3354
41 „	0.9930	0.6564	0.3366
48 „	0.9960	0.6586	—
50 „	0.9936	0.6580	0.3356
53 „	0.9936	0.6560	0.3376

Von 48 Minuten nach Beginn an wurde, ohne dafs Gas durchging, gemessen. Man sieht aus der Tabelle, dafs sich das Wasserstoffpotential äufserst schnell einstellt und mit geringen Schwankungen seinen Wert beibehält. Es ist von Interesse, den für die Kette Pt | H_2 | $n/10\,H_2SO_4$ | $KCl n$ | HgCl | Hg gemessenen Wert mit dem von NEUMANN[1] für dieselbe Kette mit n-H_2SO_4 erhaltenen zu vergleichen. Letzterer Wert ist offenbar um so viel kleiner als der erstere, als die Spannung der Kette H_2 | $H_2SO_4 n$ | $H_2SO_4 n/10$ | H_2 beträgt; diese berechnet sich unter Berücksichtigung der Dissoziationsänderung der Schwefelsäure zu 0,0155 Volt. Wenn man diese Zahl von dem Mittelwert der Wasserstoffpotentiale der obigen Tabelle subtrahiert, so erhält man:

$$0.336 - 0.016 = 0.320 \text{ Volt},$$

während NEUMANN fand 0.321 Volt.

Im Gegensatz dazu stellt sich die Sauerstoffelektrode offenbar sehr viel langsamer ein. Eine Anzahl weiterer Versuche zeigten, dafs es bei dieser Anordnung nicht möglich war, bei Durchleiten von Sauerstoff durch die Flüssigkeit konstante Werte zu erhalten. Einen

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 203.

die auf diese Art erreichten Zahlen übertreffenden Wert erhält man, wenn man die Platinelektroden in den Gasen ohne Berührung mit der Flüssigkeit stehen läfst und nach einiger Zeit ganz wenig in den Elektrolyten eintaucht. Während beim Durchleiten der Gase die Spannung nicht einen Volt erreichte, erhielt ich durch Einsenken der gesättigten Elektroden 1.061 Volt, ein Wert, der beim Durchleiten der Gase schnell unter 1 Volt fiel. Etwas günstiger fielen die Resultate aus, als die gesättigten Elektroden 1—2 mm in die Schwefelsäure getaucht und dann sich selbst überlassen wurden. Eine halbe Stunde lang gingen die Gase durch die Elektrodengefäfse, dann wurden die Kapillaren durch Quecksilber verschlossen und nach zwei weiteren Stunden die Elektroden in die Schwefelsäure eingesenkt. Die lange Zeit hindurch fortgesetzten Beobachtungen ergaben folgende Resultate.

Zeit nach Beginn der Messung	Volt	Zeit nach Beginn der Messung	Volt
—	1.0334	2 Tage 9 Std.	1.0666
37 Minuten	1.0376	2 „ 22 „	1.0732
3 Stunden	1.0480	3 „ 10 „	1.0746
4 „	1.0500	3 „ 22 „	1.0734
6 „	1.0514	4 „ 7 „	1.0736
21 „	1.0560	4 „ 23 „	1.0748
1 Tag	1.0572	5 „ 8 „	1.0734
1 „ 2 Std.	1.0564	5 „ 23 „	1.0740
1 „ 6 „	1.0616	6 „ 7 „	1.0750
1 „ 8 „	1.0622	6 „ 23 „	1.0770
1 „ 21 „	1.0650	7 „ 8 „	1.0734
2 Tage 1 „	1.0650	7 „ 23 „	1.0734

Smale[1] fand für diese Gaskette mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyten 1.073 Volt; dem entspricht von Leipziger auf Clausthaler Barometerstand umgerechnet eine Spannung vom 1.026 Volt, also ein Wert, den der Durchschnitt der letzten 5 Tage obiger Tabelle um etwa 0.049 Volt übertrifft.

Bei der leidlichen Konstanz dieser Zahlen wurde der Versuch in Aussicht genommen, die Potentialdifferenz Sauerstoff—Luft zu messen. Über diesen Wert finden sich in der Litteratur mehrere Angaben, die von der theoretisch berechneten Zahl sehr stark abweichen; so

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 602.

fand SMALE[1] in $n/10$ Schwefelsäure 0.062 Volt, während von ihm 0.006 Volt erwartet werden; er erklärt diese Abweichung durch nicht genügende Sättigung der Platinelektrode mit Luftsauerstoff. HOEPER[2] fand 0.127 Volt, also einen 15 mal zu grofsen Wert, da der theoretische 0.008 beträgt. Derselbe leitet sich aus der Formel:

$$\pi = \frac{RT}{sF}\left(\ln\frac{P'_{O_2}}{p_{OH'}} - \ln\frac{P''_{O_2}}{p_{OH'}}\right)$$

durch folgende Substitutionen ab:

$$s = 4, \text{ denn } O_2 = 2O''; \; p_{OH'} = p_{OH'};$$
$$P'_{O_2} = 21; \quad P''_{O_2} = 100.$$

So ergiebt sich:

$$\pi = \frac{0.057}{4} \log \frac{21}{100} = -0.0082.$$

Zur Messung der Luftelektrode wurden zwei weitere Elektrodengefäfse in ein Becherglas mit $n/10$ Schwefelsäure gestellt, welches mit dem anderen, in dem die Knallgaskette gemessen wurde, durch einen Heber voll Schwefelsäure verbunden war.

Ich erhielt bei dieser Anordnung Zahlen, die für die Kette Sauerstoff—Luft zwischen 0.10 und 0.15 Volt lagen, während die Luft—Wasserstoffkette dementsprechend 0.93—0.95 Volt gab. Dies Resultat stimmt demnach mit dem HOEPER'schen überein.

Zu weiteren Untersuchungen benutzte ich die Elektroden und Gefäfse der $H_2 \mid O_2$-Kette, indem ich an die eine Elektrode Luft, an die andere Sauerstoff leitete. Dabei beobachtete ich mehrmals Wechsel der Stromrichtung, d. h. es kam vor, dafs der Strom so durch die Kette ging, als ob der Sauerstoff aus der Luft zum reinen Sauerstoff wanderte.

Im folgenden sind einige Zahlen angegeben, die so erhalten sind; in die beiden Gefäfse wurden Sauerstoff und Luft geleitet und nach ca. 2 Stunden die Elektroden etwa 2 mm in die Schwefelsäure eingetaucht. Die Messungen zeigten ein allmähliches Ansteigen bis zu einem Maximalwert von etwa 0.056 Volt, der dann wieder bis 0.038 abfiel. Die erste beim Eintauchen der Elektroden erhaltene

---

[1] l. c. S. 82.

[2] *Z. anorg. Chem.* **20**, 423.

Zahl war -0.005, d. h. der Strom ging in der, der zu erwartenden entgegengesetzten Richtung; nach etwa einer Viertelstunde war das Potential $= 0$ und stieg dann im Laufe von zwei Tagen auf 0.056 Volt, worauf wieder ein langsames und unregelmäfsiges Fallen folgte. Der maximale, zur Beobachtung gelangte Wert (0.056 Volt) stimmt also mit dem SMALE'schen (0.062 Volt) nahe überein, ist aber um das Siebenfache zu grofs.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1900.

Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze.

Von

F. Mawrow.

Das Kaliumpersulfat wirkt bekanntlich oxydierend, und in den Lehrbüchern steht bei der Beschreibung seiner Eigenschaften, dafs es aus den Salzlösungen des Kobalts, Mangans und Silbers die Metalle in Form von Co_2O_3, MnO_2 und Ag_2O_2 ausfällt. Nach diesen Angaben scheint es sehr leicht zu sein, dafs Co_2O_3 in reinem Zustande darstellen zu können, doch ist bei den Darstellungsmethoden des Co_2O_3 von dieser Methode nichts erwähnt, sondern nach der üblichen Methode dargestellt erhält man, nach Winkelblech, immer Co_2O_3 mit Co_3O_4.

Daher erschien mir die Untersuchung der Einwirkung des Persulfats auf Kobaltsalze nicht ohne Bedeutung und zwar, besonders die Frage, wie weit kann die Oxydation des Kobaltoxyduls mit Persulfat gehen? Ich unterwarf die Einwirkung des Persulfats auf Kobaltsalze in neutraler und alkalischer Lösung einer ausführlichen Untersuchung und möchte die Ergebnisse derselben kurz mitteilen.

Versetzt man eine Kobaltsulfat- oder Kobaltnitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Persulfatlösung, so fällt weder sofort noch nach langem Stehen ein Niederschlag. Erwärmt man die Lösung, so geht die rote Farbe nach 70° in gelblich, bald braungelb über, und nach 90° beginnt die Ausfällung eines rötlichen, bald grünlichgelben und schliefslich dunkelbraunen Niederschlages. Als sich die Farbe weder durch Hinzugabe neuen Persulfats, noch durch längeres Kochen veränderte, wurde das Reaktionsprodukt mit H_2O gewaschen, bis das Waschwasser mit $BaCl_2$ keine Reaktion gab. Bei diesem Versuche war die Ausfällung des Kobalts nicht vollständig. Der über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknete Niederschlag sah

rötlichbraun aus. In verdünnter HCl und HNO_3 löst er sich beim langen Kochen in konz. HNO_3 und HCl beim Erwärmen vollständig auf. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1491 g	0.2227 g $CoSO_4$	72.03 % CoO.
0.1439 g	0.17093 g J = 0.0107687 g O	7.48 „ O.
0.2341 g	0.0479 g H_2O	20.46 „ H_2O.

Für diese Zahlen läfst sich keine Formel aufstellen und ist das Produkt auch nicht einheitlich. Unter dem Mikroskop zeigte es weifse Krystalle, die noch unzersetztes Persulfat sind und die sich sogar mit heifsem H_2O nicht vollständig auswaschen lassen, wie ich bei weiteren Versuchen gefunden habe.

Bei einem zweiten Versuche wurden 10 g $CoSO_4$ mit einem Überschufs von Persulfat 3—4 Stunden gekocht und das Reaktionsprodukt mit H_2O von 50—60° gewaschen, bis das Waschwasser mit $BaCl_2$ keine Reaktion auf H_2SO_4 gab. Bei diesem Versuche war auch die Ausfällung des Kobalts nicht vollständig und betrug der Niederschlag nur 1—1.5 g. Unter dem Mikroskop erwies sich der Körper wieder nicht von weifsen Krystallen frei und analysiert ergab er Zahlen, die auf keine Formel stimmten.

Bei einem dritten Versuche wurde das Reaktionsprodukt mit heifsem H_2O gewaschen, bis das Waschwasser mit $BaCl_2$ keine Reaktion auf H_2SO_4 gab, doch nach langem Stehen trübte sich die Lösung. Der Niederschlag in HCl gelöst gab mit $BaCl_2$ sofort die Reaktion auf H_2SO_4.

Die weiteren Versuche wurden anstatt mit Kobaltsalzen mit $Co(OH)_2$ gemacht, weil im ersteren Falle das Reaktionsprodukt immer so wenig war, dafs es keine anderen Behandlungen gestattete.

3 g $Co(OH)_2$ wurden in H_2O suspendiert mit einem Uberschufs von Persulfat versetzt und erwärmt. Es ging die rote Farbe des $Co(OH)_2$ in gelblich, rasch in braungelb, braun und schliefslich in dunkles schwarzbraun über. Als sich die Farbe weder durch Hinzugabe von Persulfat, noch durch längeres Kochen veränderte, wurde das Reaktionsprodukt mit H_2O gewaschen. Der Niederschlag betrug kaum $^1/_3$ von dem angewandten $Co(OH)_2$, während $^2/_3$ in Lösung gingen. Der getrocknete Niederschlag sah einfach schwarz aus und in HCl gelöst gab er mit $BaCl_2$ die Reaktion auf H_2SO_4. Er löste sich in Oxalsäure mit grüner Farbe, in verdünnter HCl und HNO_3

bei langem Kochen in konz. HCl und HNO_3 beim Erwärmen vollständig auf.

Bei einem zweiten Versuche wurden 5 g $Co(OH)_2$ mit Persulfat erwärmt und das Reaktionsprodukt mit heifsem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug wieder $^1/_3$ von dem angewandten $Co(OH)_2$. Der getrocknete Niederschlag sah schwarz aus und enthielt 6.72 % aktiven Sauerstoff. Er war wieder nicht vollständig einheitlich.

Dieses Mal wurde der Niederschlag mit mäfsig verdünnter HNO_3 (1 Teil konz. HNO_3 und 4 Teile H_2O) versetzt, bis zum Kochen erhitzt und der Rückstand mit H_2O gewaschen. Der über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknete Niederschlag sah schwarz aus und analysiert ergab er folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1401 g	0.2202 g $CoSO_4$	75.80 % CoO.
0.1232 g	0.1932 g $CoSO_4$	75.66 „ CoO.
0.1850 g	0.16342 g J = 0.010295 g O	5.56 „ O.
0.1259 g	0.0237 g H_2O	18.82 „ H_2O.

Gefunden im Mittel:		Berechnet für $Co_3O_4.3H_2O$:
CoO	= 75.73 %	76.25 %
O	= 5.56 „	5.44 „
H_2O	= 18.82 „	18.37 „

Eine ganze Reihe von Versuchen, unter denselben Bedingungen gemacht, d. h. das Reaktionsprodukt mit HNO_3 bis zum Kochen erhitzt, ergaben das Endprodukt $Co_3O_4.3H_2O$.

Aus den oben angeführten Versuchen sieht man, dafs die Oxydation des Kobaltoxyduls in neutraler Lösung mit Persulfat nicht höher als Kobaltoxyduloxyd gehen kann. Die Zersetzung des Persulfats in neutraler Lösung geht sehr langsam vor sich und nach stundenlangem Kochen bleibt ein grofser Teil unzersetzt, welches von dem Niederschlag so hartnäckig zurückgehalten wird, dafs es sich sogar mit heifsem H_2O nicht vollständig auswaschen läfst. Daher rührte bei den ersten Versuchen der hohe Gehalt an Sauerstoff.

Es wurden noch eine ganze Reihe von Versuchen in alkalischer Lösung mit Persulfat gemacht.

1. 4 g $Co(OH)_2$ wurden in 100 g KOH vom spez. Gew. 1.12 suspendiert und mit einem Überschufs von Persulfat erwärmt. Die rote Farbe des $Co(OH)_2$ ging sehr schnell in gelblich, braun und schliefslich schwarz über. Das Reaktionsprodukt wurde mit heifsem

H_2O gewaschen, bis das Waschwasser alkalifrei war, was in kurzer Zeit zu erreichen ist, aber nicht schwefelsäurefrei, was ziemlich lange gedauert hat; doch war schliefslich das Produkt vollständig H_2SO_4-frei. Der über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknete Niederschlag sah schwarz aus und enthielt 6.34 % aktiven Sauerstoff. Er giebt, bei Erhitzen mit Oxalsäure, Co_2; in kaltem konz. HNO_3 ist er fast unlöslich, bei Erhitzen löst er sich unvollständig auf und es bleibt eine schwarzbraune, getrocknet und fein zerrieben eine dunkelbraune Masse zurück.

3 g von dem Niederschlag wurden mit 30—40 g konz. HNO_3 5—6 Minuten erwärmt und der Rückstand mit H_2O gewaschen. Die Ausbeute betrug 20 %.

Der über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknete Niederschlag, analysiert ergab er folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1451 g	0.2373 g $CoSO_4$	78.91 % CoO.
0.1050 g	0.1711 g $CoSO_4$	78.51 „ CoO.
0.1262 g	0.15903 g J = 0.010018 g O	7.93 „ O.
0.1320 g	0.170835 g J = 0 010778 g O	8.15 „ O.
0.1293 g	0.0182 g H_2O	14.07 „ H_2O.

Im Mittel: 78.71 % CoO, 8.04 % O und 14.07 % H_2O.

Für diese Zahlen läfst sich ungefähr die Formel $Co_2O_3.1^1/_2H_2O$ oder $Co_2O_3.Co_2O_3.3H_2O$ aufstellen, welche 77.62 % CoO, 8.32 % O und 14.04 % H_2O verlangt. Es ergiebt sich hieraus, dafs der so erhaltene Körper ein Gemenge ist, welches annähernd aus 1 Mol. Co_2O_3 und 1 Mol. $Co_2O_3.3H_2O$ besteht.

2. 7 g Co(OH) wurden in 120 g KOH vom spez. Gew. 1.22 suspendiert und mit Persulfat erhitzt, bis die Farbe des Niederschlages sich nicht mehr veränderte. Das Reaktionsprodukt wurde mit H_2O gewaschen, bis das Waschwasser alkali- und schwefelsäurefrei war. Der Niederschlag in HCl gelöst gab mit $BaCl_2$ keine Reaktion auf H_2SO_4. Der Niederschlag sah getrocknet schwarz aus und enthielt 5.91 % aktiven Sauerstoff.

4 g von dem Niederschlag wurden mit 50—60 g konz. HNO_3 8—10 Minuten erhitzt und der Rückstand mit H_2O gewaschen. Die Ausbeute betrug 20—25 %. Der über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknete Niederschlag sah schwarzbraun aus und analysiert ergab sich folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1242 g	0.1780 g $CoSO_4$	69.08 % CoO.
0.1118 g	0.125018 g J = 0.00787613 g O	7.045 „ O.
0.1018 g	0.113987 g J = 0.0071811 g O	7.05 „ O.
0.2178 g	0.0517 g H_2O	23.73 „ H_2O.

Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd für die Formel $Co_2O_2.3H_2O$, welche 68.12 % CoO, 7.29 % O und 24.59 % H_2O verlangt.

2 g von dem schwarzen Niederschlag wurden in einem Porzellantiegel mit der 6—7 fachen Menge Persulfat gemengt und auf dem Sandbade zwischen 250—280° (die Zersetzungstemperatur des Persulfats) 1—1 1/2 Stunde erhitzt. Die Masse wurde mit heifsem H_2O gewaschen. Ein Teil des Kobalts ging in Lösung über, der andere Teil, über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet sah schwarz aus und enthielt 6.398 % aktiven Sauerstoff.

3. 6 g $Co(OH)_2$ wurden in 100 g KOH vom spez. Gew. 1.35 suspendiert und mit einem Überschufs von Persulfat erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit H_2O gewaschen, bis das Waschwasser alkali- und schwefelsäurefrei war. Der getrocknete Niederschlag sah schwarz aus und enthielt 5.15 % aktiven Sauerstoff.

4 g von dem Niederschlag wurden mit 40—50 g konz. HNO_3 6—8 Minuten erwärmt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug kaum 15—18 % von der angewandten Substanz. Der über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknete Niederschlag sah schwarzbraun aus und analysiert ergab sich folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1254 g	0.1764	68.02 % CoO.
0.1234 g	0.14524 g J = 0.00915 g O	7.41 „ O.
0.1524 g	0.0374 g H_2O	24.54 „ H_2O.

Die vorliegende Verbindung dürfte wohl $Co_2O_3.3H_2O$ sein, die 68.12 % CoO, 7.29 % O und 24.59 % H_2O verlangt.

2 g von dem schwarzen Niederschlag wurden mit Oxalsäure 12 Stunden ausgeschüttelt. Er löste sich teilweise mit grüner Farbe auf, und es blieb eine braungelbe Masse zurück, welche mit H_2O gewaschen und analysiert, nur noch 0.635 % aktiven Sauerstoff enthielt.

Es wurden noch eine ganze Reihe von Versuchen mit stärkerer Kalilauge gemacht, um eventuell noch ein anderes Produkt erhalten zu können, doch resultierte stets derselbe schwarze Körper, welcher

immer niedere Oxyde des Kobalts enthielt. Dabei erwies sich sehr starke Kalilauge ungünstig für die Darstellung des Kobaltoxydhydrats, d. h. die Ausbeute an $Co_2O_3.3H_2O$ verminderte sich. Die Zersetzung des Persulfats geht in alkalischer Lösung sehr schnell und vollständig vor sich, und zwar desto schneller, je stärker die Lauge ist. Versetzt man die heifse alkalische Lösung mit Persulfatlösung, so erfolgt die Zersetzung nach kurzer Zeit unter starkem Aufbrausen. Am besten erwies sich zur Darstellung des $Co_2O_3.3H_2O$ eine Kalilauge vom spez. Gew. 1.18—1.3.

Wie man sieht, geht die Oxydation des Kobaltoxyduls in alkalischer Lösung mit Persulfat nicht höher als Kobaltoxydhydrat. Bei dem Versuche 1, bei welchem die Verbindung $Co_2O_3.Co_2O_3.3H_2O$ erhalten wurde, konnte ich bei Wiederholung unter denselben Bedingungen die Verbindung zum zweiten Male nicht mehr erhalten.

Rustschuk (Bulgarien), Chem. Laborat. des Staatsgymnas. „Prinz Boris“.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1900.

Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge.

Von

Cl. Immerwahr.

Mit 1 Figur im Text.

Für die Empfindlichkeit analytischer Reaktionen und für das Verhalten von Niederschlägen gegen Reagentien ist die wichtigste Eigenschaft deren Löslichkeit. Die Kenntnis derselben war früher wegen ihrer Kleinheit kaum zu ermitteln, die physikalisch-chemischen Methoden geben jedoch heute mannigfache Möglichkeiten, die Löslichkeiten der verschiedenen Niederschläge wenigstens angenähert aus den leicht zu messenden Ionenkonzentrationen zu berechnen. Es ist nur auffällig, dass diese für die analytische Chemie so ungemein wichtigen Gröfsen noch nicht durch vergleichende Messungen in gröfserem Umfange ermittelt worden sind. Vorliegende Arbeit, die auf Veranlassung von Herrn Prof. Abegg unternommen und im chemischen Institut der Bergakademie Clausthal bei Herrn Professor Küster ausgeführt worden ist, hat den Zweck, die Kupferionenkonzentrationen festzustellen, welche in mit den wichtigeren Kupferniederschlägen gesättigten Lösungen auftreten, um so einige Anhaltspunkte für die Löslichkeiten dieser Verbindungen zu gewinnen. Diese Konzentrationen wurden mittels des Potentials bestimmt, das Kupferelektroden in den mit den betreffenden Niederschlägen gesättigten Lösungen zeigen. Sie bilden die quantitativen Belege für die von Nernst, Ostwald und F. W. Küster[1] schon früher festgestellten Thatsachen. Weitere Reihen von Potentialmessungen anderer Schwermetalle in ihren gesättigten Salzlösungen, soweit dieselben noch nicht bekannt sind, hoffe ich demnächst mitteilen zu können.

---

[1] Vergl. F. W. Küster: „Vorlesungsversuche“, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 1898, 503—505.

Die einzelnen Potentiale wurden nach der Du Bois-Reymond'schen Kompensationsmethode ermittelt, wobei ein Akkumulator als Arbeitselement diente und die Kupferelektrode kombiniert mit einer Normalelektrode kompensiert wurde. Der Apparat war der von Thiel[1] benutzte und beschriebene; die Potentiale liefsen sich direkt auf 0.0002 Volt ablesen. Die Normalelektrode und der zu messende Elektrolyt befanden sich in einem Thermostaten von 25°.

Als grundlegende Ionenkonzentration für den Vergleich mit der der übrigen Lösungen und zugleich als Kontrolle für die richtigen Angaben meines Mefsapparates stellte ich nochmals die elektromotorische Kraft von Kupfer in Lösungen von Kupfersulfat in $n/_1$, $n/_{10}$, $n/_{100}$, $n/_{1000}$ molekularen Konzentrationen fest. Als Elektroden wurden in Glasröhren eingeschmolzene Platindrähte gewählt, die aus saurer Kupfersulfatlösung elektrolytisch verkupfert worden waren. Elektroden aus blankgescheuertem Kupferdraht, aus elektrolytisch in saurer und in ammoniakalischer Kupferlösung verkupfertem Kupferdraht, sowie aus auf verschiedene Arten verkupfertem Platindraht wurden in n-Kupfersulfatlösung gemessen. Die Potentiale verschiedener Elektroden derselben Art wichen unter einander nur um einige Zehntelmillivolt ab, während Elektroden verschiedener Art Abweichungen bis zu 2 Millivolt gaben. Die Anordnung im Thermostaten wird durch die Skizze auf S. 272 veranschaulicht.

Nachstehende Tabelle giebt einen Überblick über die Resultate dieser Messungen.

$CuSO_4$-Konzentration[2]	μ_v	$\frac{\mu_c}{\mu_\infty} = \alpha$	Volt	Differenz		Abs. Pot. $= -0.560 + \pi$ Volt
				gefunden	berechnet	
0.001	93.4	0.7849	+0.0300			−0.5300
0.01	63.0	0.5294	+0.0100	0.0200	0.0244	−0.5500
0.1	39.2	0.3294	−0.0142	0.0242	0.0234	−0.5742
1	20.1	0.1689	−0.0322	0.0180	0.0209	−0.5922

Die Werte für μ_v sind nach Kohlrausch-Holborn „Leitvermögen der Elektrolyte“ angesetzt, ebendaher stammt der für $\mu_\infty = 119$ aus $\mu_{\infty\,1/2Cu} = 49 + \mu_{\infty\,1/2SO_4} = 70$ angenommene Wert. Die Potentialdifferenzen

[1] *Z. anorg. Chem.* **24**.

[2] Konzentration bedeutet Mol pro Liter.

zwischen den einzelnen Konzentrationen sind nach der Formel für eine Konzentrationskette

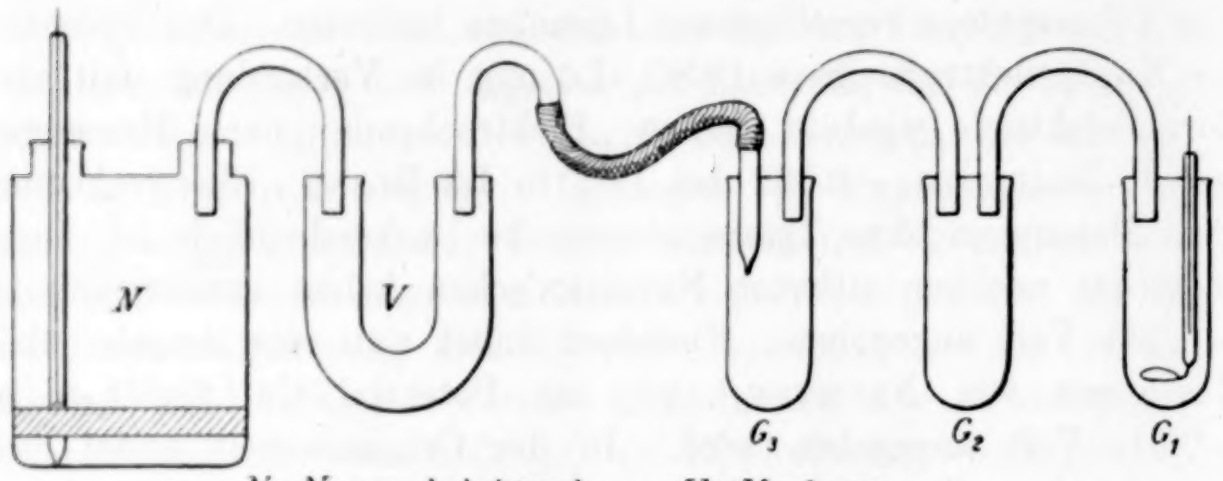
$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon_0 \cdot 0.4343} \log \frac{c}{c'},$$
$$= \frac{1.98 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot 298 \log \frac{c}{c'},$$

berechnet, wo c und c' die Kupferionenkonzentrationen in zwei um eine Zehnerpotenz verschiedenen Lösungen bedeuten. Das Potential der Kupferelektrode im n-$CuSO_4$-Lösung in Verbindung mit der Normalelektrode wird in Lüpke „Elektrochemie“ nach Messungen von F. Braun zu -0.582 bei 18^0, in Le Blanc „Elektrochemie“ nach Messungen ohne Temperaturangabe (wahrscheinlich ist dieser Wert der nachher zitierten Neumann'schen Arbeit entnommen) zu -0.585 Volt angegeben. Ebendort findet sich eine Angabe über Messungen von Neumann,[1] wo das Potential Cu | $CuSO_4$-n zu -0.515 Volt angegeben wird. In der Originalarbeit findet sich zwar in der allgemeinen Zusammenstellung für die verschiedenen Metallpotentiale in ihren Salzlösungen derselbe Wert, während in den Einzelangaben über Potentialmessungen von Cu | $CuSO_4$-n, Cu | $Cu(NO_3)$-n und Cu | gesättigte Acetatlösung für die erste Kombination der Wert -0.585 steht. Es ist mithin wohl anzunehmen, dafs -0.585 Volt der richtige Wert ist und -0.515 infolge eines Versehens in die allgemeine Tabelle hineingekommen ist. Eine Angabe der Beobachtungstemperatur ist nicht vorhanden, also ist wohl Zimmertemperatur $=18^0$ anzunehmen. Den beiden Angaben nähert sich der von mir bei 25^0 gefundene mit Berücksichtigung des Temperaturintervalls für den Vergleich in befriedigender Übereinstimmung. Es erübrigt noch hinzuzufügen, dafs jede Messung gleichzeitig siebenfach ausgeführt wurde, indem sieben verschiedene Elektroden zur Anwendung gelangten. Mindestens zwei derselben blieben jedesmal stehen, bis das Potential 48 Stunden lang mit konstantem Wert beobachtet war, ein Wert, der auch wegen seines häufigen Wiederauftretens bei den weniger konstanten Elektroden sich als der richtige kennzeichnete.

Es handelte sich bei meinen Messungen hauptsächlich um schwerlösliche Kupfersalze, also um Niederschläge; dieselben mufsten zum Zweck der Untersuchung in einer, in Bezug auf die betreffenden Anionen definierten Lösung suspendiert werden. Es wurde

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **14** (1894), 229.

dazu eine bekannte, möglichst gleichartige Konzentration des Fällungsmittels angewendet. Zur Vermeidung einer Flüssigkeitskette wurde dieses zu gleichen Teilen — da KCl nicht allgemein anwendbar wegen der Schwerlöslichkeit einiger Schwermetallchloride — mit $2n$-KNO_3 gemischt. Die vorher dargestellten und sorgfältig gewaschenen Niederschläge wurden mit Ausnahme von $Cu(OH)_2$, CuCl, CuBr und CuJ, die wegen der raschen Umwandlungen der



N - Normalelektrode. V - Vorlage.

betreffenden Substanzen nur kurze Zeit mit der Hand geschüttelt werden konnten, in diesen Lösungen suspendiert, 12—24 Stunden lang im Schüttelapparat gedreht und dann gemessen. Im ersten Gläschen[1] befand sich die mit dem Niederschlag vermischte Lösung, so, dafs von ersterem stets so viel in jedem Gläschen war, dafs die Elektrode bis ans Glasrohr bedeckt, also dauernd in einer gesättigten Lösung stand. Im zweiten Gläschen war Fällungsmittel mit n-Kaliumnitrat, im dritten n-Chlorkalium.[2] Da es nicht ausgeschlossen schien, dafs das Potential KNO_3 | KCl eine Fehlerquelle für die Messungen hätte bilden können, so wurde nochmals das Potential von $CuSO_4$ in $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ molekularen Konzentrationen in einer Normallösung von KNO_3 gelöst gemessen. Die so erhaltenen Werte sind:

Konzentr.	Volt	Volt ohne KNO_3
0.1	+0.0140	−0.0142
0.01	+0.0110	+0.0100
0.001	+0.0302	+0.0300

[1] Siehe Figur.

[2] Glas 1 und 2 waren durch einen mit Fällungsmittel $+KNO_3$, Glas 2 und 3 durch einen mit n-KCl gefüllten Heber verbunden (siehe Figur).

Die Differenz ist geringfügig genug, um diese Befürchtung als grundlos zu erweisen.

Es folgt nun die Zusammenstellung der Messungsresultate, in der Hauptsache geordnet nach abnehmender Cu-Ionenkonzentration; doch sind einzelne besonders zum Vergleich geeignete Niederschläge neben einander gestellt. Dieselbe ist für jede Lösung nach der Formel:

$$\pi - \pi' = \frac{RT}{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot 0.4343} (\log c' - \log c)$$

berechnet, wo π und c das Potential und die Ionenkonzentration in n-Kupfersulfat, π' und c' das Potential und die Ionenkonzentration in der betreffenden Lösung bedeutet.

Tabelle I.

Cu-Salz	Elektrolyt[1]		Volt	$Cu^{..}$-Ionen-Konzentr.	Abs. Pot. = $-0.560 + \pi$ Volt
	Formel	Konzentr.[2]			
Acetat in ges. Lösung	Na-Acetat	0.05	−0.020	$6.6 \cdot 10^{-2}$	−0.580
$CuCO_3$	K_2CO_3	0.046	+0.104	$4.2 \cdot 10^{-6}$	−0.456
$Cu(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	0.00016	+0.167	$3 \cdot 10^{-8}$	−0.393
$Cu(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	0.025	+0.190	$5 \cdot 10^{-9}$	−0.370
CuO aus heifser Lösung gefällt	$Ba(OH)_2$	0.025	+0.262	$1.8 \cdot 10^{-11}$	−0.298
CuO durch Glühen von $Cu(NO_3)_2$ dargestellt	$Ba(OH)_2$	0.025	+0.504	$1.2 \cdot 10^{-19}$	−0.056
CuS	H_2S	0.067	+0.272	$8.2 \cdot 10^{-12}$	−0.304
CuS	NH_4HS	0.05	+0.936	$2 \cdot 10^{-34}$	+0.376
CuS	NaHS	0.05	+0.966	$2.5 \cdot 10^{-35}$	+0.406
Weinsäure-Komplex Cu = 0.033 Mol pro Liter	Seignettesalz	0.166	+0.200	$2.3 \cdot 10^{-9}$	−0.360

[1] Bezüglich der Kolumne „Elektrolyt“ ist noch zu bemerken, dafs dieselbe, wie schon im Text erwähnt, aufserdem in Bezug auf KNO_3 normal war.

[2] Konzentration bedeutet hier, wie in allen übrigen Tabellen, die Anzahl Mol pro Liter.

Tabelle II.

Nr.	Cu-Salz	Elektrolyt		Volt		Cu$^{\cdot\cdot}$-Ionen-Konzentration		Abs. Pot. $= -0.560 + \pi$ Volt	
		Formel	Konzentrat.	Anf.-W.	End-W.	Anf.-W.	End-W.	Anf.-W.	End-W.
1	NH_3-Kompl. Cu = 0.0053 Mol. pro Liter	NH_4OH	0.084	+0.176	+0.332	$1.5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-14}$	−0.384	−0.228
2	NH_3-Kompl. Cu = 0.017 Mol. pro Liter	NH_4OH	0.269	+0.206	+0.363	$1.5 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-15}$	−0.354	−0.197
3	NH_3-Kompl. Cu = 0.0053 Mol. pro Liter	NH_4OH	0.402	+0.418	+0.416	$9 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-16}$	−0.142	−0.148
1	KCN-Komplex[1]	KCN	0.05	+0.539	konstant	$7 \cdot 10^{-21}$	konstant	−0.021	konstant
2	KCN-Komplex[2]	KCN	0.05	+0.637	+0.583	$3.6 \cdot 10^{-24}$	$2.4 \cdot 10^{-22}$	+0.077	+0.023
3	KCN-Komplex[3]	KCN	0.05	+1.230	+1.025	$3.5 \cdot 10^{-44}$	$2.5 \cdot 10^{-37}$	+0.670	+0.465

[1] Der KCN-Komplex Nr. 1 war eine gesättigte Lösung, die so gemessen wurde, dafs in jedem Gläschen Niederschlag im Überschufs dauernd vorhanden war.

[2] Nr. 2 war aus der vom Niederschlage abfiltrierten Lösung Nr. 1 durch Verdünnen mit einem gleichen Volum n-KNO_3 +0.05 KCN dargestellt. Die Konzentration dieser Lösung ist demnach $= \frac{1}{2}$ der Konzentration von Nr. 1.

[3] Nr. 3 war ebenfalls aus dem Filtrat Nr. 1 durch Verdünnen mit n-KNO_3 + 0.05 KCN dargestellt und zwar betrug die Konzentration = 0.091 der Konzentration von Nr. 1.

Beim Messen der Ammoniak-, sowie der beiden verd. Cyankomplexlösungen waren anfangs keine konstanten Werte zu erhalten, ein Zeichen, dafs die Cupriionenkonzentration sich fortgesetzt in ihnen änderte. In die mit der Lösung gefüllten Mefsgläschen wurden daher Kupferspiralen gesteckt, die nahezu bis auf den Boden des Gefäfses reichten, die Elektrode aber nicht berührten; hierauf wurden die Gläschen sorgfältig mit Paraffin vergossen. Diese Mafsregeln sollten dazu dienen, eine Störung des einmal erreichten Gleichgewichtes zwischen Cupri- und Cuproionen durch den nachdiffundierenden Sauerstoff der Luft zu verhindern. Die so gemessenen Lösungen zeigten einen deutlichen Gang der erhaltenen Werte. Das Potential der Cyankaliumlösungen wurde gröfser, das der zwei ersten Ammoniaklösungen kleiner, während das der dritten zwischen Anfangs- und Endpotential nur eine geringe Differenz zeigt. Die Gläschen wurden so lange stehen gelassen, bis die Messungen durch mindestens 12 Stunden keinen wesentlichen Unterschied mehr aufwiesen, worauf angenommen wurde, dafs der Endzustand erreicht sei. Die Werte der Tabelle II geben für diese Lösungen die Cupriionenkonzentrationen, wie sie sich aus dem Anfangs- und Endpotential berechnen. Vielleicht wird es möglich sein, aus diesen Zahlen Schlüsse auf die Konzentration der Cupri- und Cuproionen beim Gleichgewichtszustande zu ziehen. Aus dem Farbloswerden der Ammoniaklösungen läfst sich entnehmen, dafs der Komplex, in dem am Anfang das Kupfer zweiwertig war, dasselbe beim Endzustand als einwertiges Metall enthielt. Da bisher noch keine Messungen über den osmotischen Druck der Cuproionen in einer Cuprosalzlösung vorliegen und somit die Lösungstension des einwertigen Kupfers unbekannt ist, so lassen sich aus Potentialmessungen vorläufig Schlüsse auf absolute Cuproionenkonzentrationen nicht ziehen.[1] Die Messungen der Sulfidlösungen wurden ebenfalls in mit Paraffin vergossenen Gläschen ausgeführt, um die Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Hier aber fand sich eine andere Schwierigkeit, die diese Potentialmessungen etwas unsicherer macht, als die der übrigen Lösungen. Es zeigte sich nämlich, dafs die elektrolytische Verkupferung der Platinelektroden, sowohl in der Schwefelalkali- als auch der Schwefelwasserstofflösung des Sulfids quantitativ in Schwefelkupfer verwandelt worden war, und dafs die

[1] Die relative, auf Kupferchlorür bezogene Cuproionenkonzentration im Cyan- und Ammoniakkomplex findet sich in Tabelle III.

sechs auf 2 Millivolt unter einander übereinstimmenden Potentiale, die aus beiden Schwefelalkalilösungen erhalten worden waren, sowie die zwei unter einander gleichen aus der H_2S-Lösung weiter nichts bedeuteten, als das Reduktionspotential der Schwefelionen; dies wurde dadurch bestätigt, dafs eine blanke Platinelektrode, die mit einer verkupferten Kupferelektrode zusammen in dasselbe Glas mit Schwefelalkalilösung gestellt wurde, dasselbe Potential gab, wie die mit CuS überzogenen, während letztere den Wert lieferte, den die zahlreichen Messungen mit verkupferten Kupferelektroden nachträglich auch anzeigten.

Da es aber auch bei Anwendung von Kupferelektroden nicht zu vermeiden ist, dafs Kupfer in Schwefelkupfer übergeführt wird, so ändert die Lösung fortdauernd ihre Zusammensetzung, indem Schwefelionen verschwinden, was sich auch durch fortdauerndes Ansteigen der Potentiale kund gab. Doch darf bei der zahlreichen Wiederholung der Messungen wohl gesagt werden, dafs die Anfangspotentiale auf 0.005 Volt richtig gefunden sind. Ebenfalls nicht ganz sicher mefsbar ist das Potential von Kupferhydroxyd, da dasselbe bei Gegenwart von überschüssigem Alkali bei 25° sehr rasch in das schwarze Kupferoxyd übergeht, was sich auch aufser durch die Änderung der Farbe noch durch ein rasches Abnehmen des Potentials anzeigt. Es ist daher der Wert für die Cu-Ionenkonzentration, der aus der fast neutralen Lösung erhalten worden ist, sicherer, als der Anfangswert, der für die stärker alkalische Lösung als der richtige angenommen wurde. Wenn man aus beiden Konzentrationen das Löslichkeitsprodukt für $Cu(OH)_2$ berechnet, so ergeben sich dementsprechend völlig verschiedene Werte. Die Umwandlung des $Cu(OH)_2$ in CuO wurde nicht weiter verfolgt. In einer ähnlichen Lage befindet man sich bei Betrachtung der Potentiale, die die Lösung von Ferrocyankupfer in Ferrocyankalium und Ferricyankupfer in Ferricyankalium liefern. Erstere werden dauernd gröfser, letztere kleiner; die graugrüne Farbe des Ferricyankupfers geht an der Berührungsstelle mit der Elektrode in die charakteristisch rotbraune des Ferrocyankupfers über, während bei dem letzteren äufserlich keine Veränderung wahrnehmbar ist. Auch hier wurden 2 Probegläser, jedes mit einer der betreffenden Lösungen gefüllt, mit Kupferspiralen und festem Verschlufs versehen durch eine Woche beobachtet. Das Eintreten eines längere Zeit konstanten Wertes konnte aber bei keiner von beiden beobachtet werden. Der

Vorgang, der sich hier abspielt, könnte durch die Gleichung wiedergegeben werden:

$$Fe(CN)_6'''' + Cu'' \rightleftarrows Fe(CN)_6''' + Cu'.$$

Der Gleichgewichtszustand würde demnach wohl schneller erreicht werden, wenn man Ferrocyankupfer in Ferricyankalium- und Ferricyankupfer in Ferrocyankaliumlösung suspendierte.

Es wurden nun noch eine Reihe von Potentialmessungen in Cuprosalzlösungen ausgeführt, deren Resultate in Tabelle III verzeichnet sind. Die Kolumne 4 bedeutet die relativen Cuproionenkonzentrationen für die Annahme, dafs dieselbe im Chlorür $c = 1$ ist. Es ergiebt sich dann die Formel:

$$\pi_{CuCl} - \pi' = \frac{RT}{\varepsilon_0 \cdot 0.4343} (\log c' - \log c) = \frac{RT}{\varepsilon_0 \cdot 0.4343} \log c',$$

wonach c' berechnet ist. Auf diese Weise wurde auch für den Ammoniak- und Cyankomplex die relative Cuproionenkonzentration berechnet und der Tabelle III angereiht.

Tabelle III. Messungen an Cuprosalzen.

Cu-Salz	Elektrolyt		Volt	Cu'-Ionen-Konzentr.[1]	Abs. Pot. = $-0.560 + \pi$ Volt
	Formel	Konzentr.			
CuCl	HCl	0.05	+0.095	1	−0.465
CuBr	KBr	0.05	+0.156	$9.3 \cdot 10^{-2}$	−0.404
CuJ	KJ	0.05	+0.373	$2 \cdot 10^{-5}$	−0.187
CuCNS	KCNS	0 05	+0.486	$2.4 \cdot 10^{-7}$	−0.074

Cuproionen-Konzentrationen für die in Tabelle II angeführten Ammoniak- und Cyankomplexverbindungen.

Nr.	Cu-Salz	Elektrolyt[2]		Volt	Cu'-Ionen-Konzentr.		Abs.-Pot. = $-0.560 + \pi$ Volt
		Formel	Konzentr.		Anf.-W.	End-W.	
1	NH_3-Kompl.	—	—	—	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	—
2	NH_3-Kompl.	—	—	—	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	—
3	NH_3-Kompl.	—	—	—	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	—
1	KCN-Kompl.	—	—	—	$3 \cdot 10^{-8}$	konstant	—
2	KCN-Kompl.	—	—	—	$6.5 \cdot 10^{-10}$	$4.8 \cdot 10^{-9}$	—
3	KCN-Kompl.	—	—	—	$5.8 \cdot 10^{-20}$	$1.7 \cdot 10^{-16}$	—

[1] Für CuCl = 1 gesetzt, weil unbekannt, wie im Text bereits vorher erörtert.
[2] Alle in diese Kolumnen gehörigen Werte, siehe Tabelle II, zugehörige Nummer.

Bezüglich der Darstellung der Cuprosalze ist folgendes zu bemerken. Kupferchlorür wurde aus Kupferchlorid mittels Salzsäure und Kupferdrehspähnen durch Erwärmen der Lösung bis zur Farblosigkeit und sofortiges Ausgiefsen in ausgekochtes Wasser hergestellt.

Die weifsen, wohl ausgebildeten Krystalle wurden rasch abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit der angegebenen Mischung aus Kaliumnitrat und Salzsäure gewaschen und ungefähr 10 Minuten lang in derselben Mischung suspendiert mit der Hand geschüttelt. Hierauf wurde die Lösung in die Gläschen gefüllt, die mit Kupferspiralen und dann durch Vergiefsen mit Paraffin sorgfältig gegen den Luftsauerstoff geschützt waren und dann gemessen. Beim Rhodanür wurde seiner gröfseren Beständigkeit wegen diese Vorsicht nicht angewendet; zwei in offenen Gläschen befindliche Elektroden zeigten konstant 12 Stunden lang den Anfangswert.

Kupferbromür-, -jodür- und -rhodanürlösung wurde — mutatis mutandis — ebenso dargestellt. Diese drei Niederschläge wurden aus Kupfersulfatlösung mit schwefliger Säure und Bromjod- und Rhodankalium gefällt. Die sofort nach dem Einsetzen der Gläser erhaltenen Potentiale weichen bei den einzelnen Elektroden von deren Endwerten, wie sie durch 16 stündiges Stehen als konstant beobachtet wurden, beim Chlorür und Bromür um durchschnittlich 0.002 Volt, beim Jodür um 0.006 Volt ab, und zwar teils nach oben, teils nach unten. Bei den beiden ersten Salzen zeigten je zwei Elektroden von Anfang bis zu Ende den Wert konstant, auf den die weniger gleichmäfsigen Elektroden sich später auch einstellten.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, dafs für die Berechnung der Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Niederschläge aus der Ionenkonzentration des Kupfers und der Konzentration der betreffenden Anionen nach dem Massenwirkungsgesetz vorläufig noch die meisten Daten zur Feststellung der letzteren fehlen. Es wird daher trotz der bekannten Konzentration des zugesetzten Fällungsmittels vielleicht nur möglich sein, das Löslichkeitsprodukt in einigen Fällen angenähert zu berechnen.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, Mai 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1900

Über Chromiake.

Abhandlung I.

Trichlorotripyridinbrom und Triäthylendiaminchromisalze.

Von

P. Pfeiffer.

Die in den letzten Jahren von Werner[1] veröffentlichte Theorie der Molekülverbindungen läfst es wünschenswert erscheinen, nach gut definierten Isomeriefällen bei Metallammoniaken zu suchen, da ebenso wie bei den organischen Verbindungen die in diesem Gebiete aufgestellten Konstitutionsformeln durch das Studium von Isomerien wesentlich an Sicherheit gewinnen müssen. Bisher beschränken sich unsere Kenntnisse über isomere Metallammoniaksalze wesentlich auf Kobalt- und Platinverbindungen und stehen dieselben im vollen Einklang mit den Werner'schen Vorstellungen. Auch beim Chrom ist von Werner und Richter[2] ein isomeres Paar aufgefunden worden, welches sich jedoch, soweit die Untersuchungen vorliegen, nur bei Annahme eines Doppelmoleküls Wasser ohne Zwang ins System einordnen läfst. Weitere einfache Fälle von Isomerien sind bisher beim Chrom nicht bekannt geworden, was sich leicht daraus erklärt, dafs gerade diejenigen Verbindungsreihen, welche beim Kobalt so zahlreiches interessantes Material geliefert haben, hier bisher vollständig fehlen. So kennt man noch nicht die den Reihen $\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}\mathrm{X}_2\\ \mathrm{am}_4\end{smallmatrix}\right)\mathrm{X}$ und $\left(\mathrm{Co}\begin{smallmatrix}\mathrm{X}_3\\ \mathrm{am}_3\end{smallmatrix}\right)$ entsprechenden Verbindungen des Chroms. Es schien mir daher lohnend, die Darstellung derselben zu versuchen. Da nun nach den Untersuchungen von Jörgensen[3] und Werner[4] in

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **3**, 267; **9**, 382.

[2] *Z. anorg. Chem.* **15**, 243.

[3] *Journ. pr. Chem.* **39**, 8; **39**, 15; **41**, 440.

[4] *Z. anorg. Chem.* **21**, 145 und 201.

der Kobaltreihe, die Stabilität der komplexen Salze, wie auch die Zahl der gut definierten Isomeren bei Ersatz des Ammoniaks durch Äthylendiamin erheblich wächst, bisher aber beim Chrom fast nur reine Ammoniaksalze bekannt waren, so glaubte ich mein Ziel am einfachsten durch Bereitung von äthylendiaminhaltigen Chromsalzen zu erreichen. Bisher ist es mir nun gelungen, ausgehend vom violetten Chromchlorid, die Verbindung $CrCl_3Py_3$[1] als Zwischenprodukt benutzend, Triäthylendiaminchromisalze (ebenso Tripropylendiaminsalze) darzustellen, von denen aus man nach neueren Versuchen leicht zu gewissen Diäthylendiamindiacidosalzen zu gelangen scheint.

Im folgenden soll über die bisherigen Resultate berichtet werden.

Erhitzt man violettes Chromchlorid längere Zeit mit Pyridin, so löst es sich allmählich mit grüner Farbe auf. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich dann grüne Krystalle aus von der Zusammensetzung $CrCl_3Py_3$. Die so erhaltene Verbindung löst sich nicht in Wasser, dagegen bemerkenswerter Weise, namentlich in der Wärme, leicht in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie Pyridin und Chloroform, steht also in dieser Beziehung den organischen Halogenverbindungen näher, als den anorganischen Halogeniden. Diese Erscheinung wird leicht verständlich durch die Annahme, dafs $CrCl_3Py_3$ kein eigentliches Salz, sondern ein nicht dissoziierender Komplex, vergleichbar etwa dem $C_2H_3Cl_3$ ist, wie es ja auch die WERNER'sche Theorie verlangt, nach der in einer derartigen Verbindung, falls Monomolekularität vorliegt, sämtliche Pyridinmoleküle und sämtliche Halogenatome in direkter Bindung mit dem Cr-Atom stehen müssen, letztere also keinen Ionencharakter besitzen.

Erwähnenswert ist, dafs, während von Chromchlorid nur 3 Pyridinmoleküle aufgenommen werden, man mit Hilfe von flüssigem Ammoniak zum Hexaminchromchlorid gelangt. Dieses verschiedenartige Verhalten des Chromchlorids gegenüber den beiden Basen steht nicht vereinzelt da. Allgemein findet man, dafs Verbindungen mit einer gröfseren Anzahl von Pyridinmolekülen leichter zersetzlich sind, als die entsprechenden Ammoniakkörper, oder häufig überhaupt nicht zu erhalten sind. Man könnte das Verhalten des Pyridins gegenüber Metallsalzen wohl dahin charakterisieren, dafs es mit Leichtigkeit reine Anlagerungsverbindungen bildet, aber

[1] Py = Abkürzung für NC_5H_5.

weit schwieriger als Ammoniak negative Reste vom Metallatom unter Zwischenlagerung trennt. Hierdurch nähert sich das „Nitrid“ Pyridin schon mehr den Halogeniden, bei denen Einlagerung bisher mit Sicherheit überhaupt noch nicht nachgewiesen worden ist.

Durch Einwirkung von Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure auf $CrCl_3Py_3$ erhält man die Doppelsalze $CrCl_5(HPy)_2.3H_2O$ und $CrBr_5(HPy)_2.3H_2O$; sie besitzen deshalb einiges Interesse, als bisher Bromodoppelsalze des Chroms überhaupt noch nicht beschrieben sind, andererseits die bekannten Chlorodoppelsalze einen Wassergehalt von 1 oder 4 Mol. H_2O aufweisen. Ihre Farbe ist gelbbraun resp. rotbraun, während die bekannten Doppelsalze mit 1 Mol. H_2O violett, die mit 4 grün gefärbt sind. In betreff einer Erklärungsmöglichkeit ihrer Konstitution sei auf die Abhandlung von Werner über Halogendoppelsalze[1] verwiesen.

Mit grofser Leichtigkeit lassen sich im Trichlorotripyridinchrom ($CrCl_3Py_3$) die Pyridinmoleküle durch Äthylendiamin ersetzen und zwar durch schwaches Erhitzen der betreffenden Substanzen miteinander. Man erhält so ein komplexes Salz der Formel $Cr(NH_2.CH_2.CH_2.NH_2)_3Cl_3$, in welchem man durch doppelten Austausch in wässeriger Lösung die Cl-Atome durch andere negative Reste, wie Br, J, SCN u. s. w. ersetzen kann. In dieser Verbindungsreihe liegt, nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten, das vollständige Analogon der schon längst bekannten Triäthylendiamin-(Luteo-)kobaltsalze $(Co\,en_3)X_3$ vor, was durch die Konstitutionsformel $(Cr\,en_3)X_3$ zum Ausdruck gebracht werden kann. Sämtliche dargestellten Salze, soweit sie natürlich ein farbloses, resp. gelb gefärbtes negatives Radikal enthalten, sind gelb bis orangegelb gefärbt und krystallisieren mit Ausnahme des Nitrats wasserhaltig; jedoch verlieren sie ihren Wassergehalt leicht, entweder schon im H_2SO_4-Exsiccator oder bei 100°. Gleich den übrigen Hexamin-(Luteo-)salzen des Kobalts und Chroms geben die neuen Salze mit feuchtem Silberoxyd eine stark alkalisch reagierende, klare, gelbe Lösung, was im Verein mit der neutralen Reaktion des Chlorids und der Existenz eines gegen Wasser beständigen Bichromats darauf hinweist, dafs wir in dem Radikal $(Cr\,en_3)$ ein gewissermafsen dreiwertiges Alkalimetall vor uns haben.

Interessant ist der Einflufs der negativen Reste auf die Beständigkeit des komplexen Radikals. Während man die Halogenide,

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **19**, 177.

ohne Zersetzung befürchten zu müssen, auf 120° erhitzen kann, wird das Bichromat hierbei vollständig zerstört und das Rhodanid verliert 1 Mol. Äthylendiamin. Im Sonnenlicht zersetzen sich die Salze, mit Ausnahme des Rhodanids und Chromicyanids, sämtlich unter Veränderung ihrer Farbe (das Bichromat wird fast schwarz, das saure Sulfatviolett, das Chlorid und Bromid rot); auch gegen Wasser sind sie sehr unbeständig. Die verdünnten, anfangs reingelben Lösungen des Chlorids und Bromids färbten sich auf dem Wasserbade allmählich rot und zeigten schliefslich die grünviolette Farbe der gewöhnlichen Chromsalzlösungen; beim Konzentrieren scheiden sich dann grüne Flocken (wohl von Chromhydroxyd) aus. Dampft man die konzentrierte Lösung des Chlorids auf dem Wasserbade mit Salzsäure ein, so erhält man neben salzsaurem Äthylendiamin schöne rote Krystalle. In der Kälte dagegen wirkt Salzsäure nicht ein, während bekanntlich Hexaminchromichlorid, die analoge Ammoniakverbindung, schon unter diesen Umständen 1 Mol. Ammoniak verliert, indem es in Chloropentaminchromichlorid (Purpureochlorid) übergeht.

Es mag noch erwähnt werden, dafs durch Einwirkung von 1.2-Propylendiamin auf $CrCl_3Py_3$ eine weitere Reihe von Luteosalzen dargestellt wurde. Genauer untersucht wurde nur das Jodid, welches vollständig den übrigen Luteochromsalzen entspricht, und dem die Formel

$$\left[Cr\left(\begin{array}{c} H_2N.CH.CH_3 \\ | \\ H_2N—CH_2 \end{array}\right)_3\right]J_3 + H_2O$$

zukommt.

Experimentelles.

1. Trichlorotripyridinchrom,[1] $Cr^{Cl_3}_{Py_3}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man violettes, wasserfreies Chromchlorid mit überschüssigem Pyridin einige Stunden lang am Rückflufskühler zum Sieden. Der gröfste Teil des Chromchlorids geht dann mit grüner Farbe in Lösung, und je nachdem das angewandte Pyridin mehr oder weniger wasserhaltig ist, bildet sich eine gröfsere oder geringere Menge eines amorphen, grünen, in Pyridin unlöslichen Niederschlages (wahrscheinlich liegt ein basisches, pyridinhaltiges Salz vor). Sobald das violette Chromchlorid ver-

[1] In betreff der Nomenklatur siehe A. Werner, *Z. anorg. Chem.* **14**, 21.

schwunden ist, saugt man von dem unlöslichen grünen Pulver ab und läfst die Lösung erkalten, worauf sich der gewünschte Körper in schönen grünen Blättchen oder mehr kompakten grünen Krystallen absetzt. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Abdestillieren des Pyridins noch beträchtliche Substanzmengen gewinnen. Erheblich abkürzen läfst sich der Darstellungsprozefs, falls man das Chromchlorid mit wenig Chromchlorür versetzt. Erhitzt man dann schwach mit Pyridin, so geht sofort unter starker Wärmeentwickelung sämtliches Chromchlorid in Lösung.[1]

Aufser in Pyridin ist der Körper noch in Chloroform, auch in der Kälte, gut löslich und läfst sich beim Verdunsten des Lösungsmittels unverändert wieder gewinnen; ebenso löst er sich in der Wärme leicht und reichlich in Glykol und Glycerin auf. Schüttelt man ihn in der Kälte mit Acetonitril, so erhält man zunächst eine klare grüne Lösung, die sich aber bald trübt und einen anscheinend amorphen, grünen Niederschlag ausfallen läfst, der in der Wärme wieder vollkommen in Acetonitril löslich ist. Ebenso bildet sich beim Erwärmen mit Chinolin eine klare grüne Lösung, die sich beim Kochen unter Abscheidung eines grünen Niederschlages zersetzt. Schwer löst sich $CrCl_3Py_3$ in Äthylalkohol, etwas besser, namentlich in der Wärme, in Methylalkohol und Aceton, dagegen ist es durchaus unlöslich in Äther, Benzol und Ligroïn.

Durch Wasser oder Ammoniak wird die Substanz in der Kälte nicht angegriffen; erhitzt man mit Wasser, so geht ein Teil mit grüner Farbe in Lösung, während der Rest sein krystallinisches Aussehen grofsenteils beibehält. Beim Kochen mit den verschiedenartigsten anorganischen wie organischen Säuren geht sie klar in Lösung; die mit HCl und HBr so entstehenden Substanzen sollen weiter unten beschrieben werden. Erwärmt man mit einer wässerigen Cyankaliumlösung, so entsteht eine rötlichgelbe Lösung, die wohl Chromicyankalium enthält.

Ein charakteristisches Verhalten gegen verschiedene Reagentien zeigt die Lösung der Substanz in Pyridin. Mit H_2O erhält man eine grüne Fällung, mit Ammoniakwasser einen hellgrünen, krystallinischen Niederschlag und eine tiefrotviolette Lösung, aus der mit Alkohol ein blauvioletter Niederschlag ausfällt; mit abs. Alkohol entsteht eine grüne, krystallinische Fällung, mit abs. Äther scheidet

---

[1] Ist das Pyridin erheblich wasserhaltig, so erhält man natürlich auch auf diese Weise amorphe, grüne Rückstände.

sich eine dickflüssige Masse ab. Anilin erzeugt keine Änderung, während sich beim Erwärmen mit käuflichem Piperidin salzsaures Piperidin bildet. Das Verhalten gegen Äthylendiamin siehe weiter unten. Mischt man die Lösung von $CrCl_3Py_3$ in Pyridin mit einer solchen von $AgNO_3$, so findet in der Kälte keine Änderung statt, dagegen setzt sich beim Kochen ein weifser Niederschlag (AgCl) ab, und die überstehende Lösung färbt sich dichroïtisch grün-rotviolett; beim Eindampfen liefs sich nichts Krystallinischese rhalten.

Zur Cr-Bestimmung wurde die Substanz mehrmals mit NH_3 eingedampft und zum Schlufs stark geglüht. Bei der Cl-Bestimmung wurde die Substanz in Wasser aufgeschlemmt, dann Salpetersäure und Silbernitratlösung hinzugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt.

Analyse.

1) 0.1239 g Substanz ergaben 0.0240 g Cr_2O_3.
2) 0.1863 g „ „ 0.0363 g Cr_2O_3.
3) 0.1569 g „ „ 0.2612 g CO_2.
4) 0.2143 g „ „ 0.0031 g Ag und 0.2267 g AgCl.
5) 0.2047 g „ „ 0.0019 g Ag und 0.2178 g AgCl.
6) 0.3072 g Substanz verloren nach 3stündigem Erhitzen auf 115° 0.0013 g, nach weiterem 2stündigem Erhitzen noch 0.0002 g. Danach Abnahme von 0.5 %, wobei unentschieden bleibt, ob Wasserverlust oder Pyridinabgabe eingetreten ist.

Gefunden:		Berechnet für $CrCl_3(NC_5H_5)_3$:
1) 13.3	2) 13.3	13.2 % Cr.
3) 45.4		45.5 „ C.
4) 26.7	5) 26.6	26.9 „ Cl.

2. Pentachlorochromisaures Pyridinium, $(CrCl_5)(HPy)_2.3H_2O$.

Behandelt man $CrCl_3Py_3$ in der Wärme mit konz. HCl-Lösung, so erhält man eine schön grüne Lösung, aus der sich nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation, indem gleichzeitig die Farbe der Lösung in grünbraun umschlägt, schöne braungelbe, prismatische Nadeln mit violettem Stich absetzen. Aus konz. HCl lassen sie sich sehr gut umkrystallisieren. Derselbe Körper entsteht noch auf folgende Weise. Violettes Chromchlorid wird durch etwas Chromchlorür und konz. HCl in Lösung gebracht und salzsaures Pyridin zugegeben. Dampft man dann auf dem Wasserbade ein, so wird die ursprünglich grüne Farbe der Lösung allmählich rotviolett, und beim Erkalten scheiden sich die obigen braungelben Krystalle ab.

Dieses Salz ist aufserordentlich zerfliefslich an der Luft und verwittert nicht über konz. H_2SO_4 oder $CaCl_2$. Es ist, auch in der Wärme, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroïn, Aceton; in abs. Methylalkohol löst es sich mit brauner Farbe, die allmählich grün wird, in Äthylalkohol in der Kälte nur sehr wenig, beim Kochen zu einer in der Wärme dichroïtisch gelbbraun-violetten Flüssigkeit, die in der Kälte lauchgrün wird. Kocht man das Salz mit Acetonitril, so löst es sich (unter Zersetzung?) mit schön violetter Farbe auf, die beim Erkalten der Lösung über braun in gelbgrün übergeht, beim Erhitzen jedoch wieder violett wird. Aus der durch Erwärmen erhaltenen grünen Lösung in Pyridin scheiden sich beim Erkalten grüne Blättchen aus, die nach ihrem äufseren Habitus wohl $CrCl_3Py_3$ sind. Dampft man die rein grüne, wässerige Lösung des Doppelsalzes auf dem Wasserbade ein, so färbt sie sich, zunächst am Rande, violett und hinterläfst schliefslich eine violette Masse, die auch im Exsiccator violett bleibt, ohne jedoch krystallinisch zu erstarren. In dieser Substanz liegt wohl das Doppelsalz mit einem Molekül H_2O vor, da ja auch die analogen Rubidium- und Cäsiumsalze in ihrer 1 Molekül H_2O enthaltenden Modifikation eine violette Farbe besitzen. Bemerkenswert ist, dafs man beim Abdunsten der obigen grünen Lösung über konz. H_2SO_4 nicht etwa ein grünes Salz mit 4 Mol. H_2O erhält, welches den grünen Rubidium- und Cäsiumdoppelsalzen entsprechen würde, sondern wiederum den ursprünglichen gelbbraunen Körper.

Mit Silbernitrat läfst sich im ersten Augenblicke aus der wässerigen Lösung nur ein Teil des Chlors ausfällen; ein quantitativ durchgeführter Versuch ergab jedoch kein zu Konstitutionszwecken brauchbares Resultat. Durchaus negativ verliefen die Versuche mit KCl, NaCl, $BaCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$ u. s. w., irgend eine Farbenänderung oder etwa einen Niederschlag zu erhalten.

Analyse.

1) 0.0910 g Substanz hinterliefsen 0.0156 g Cr_2O_3.
2) 0.1836 g „ „ 0.0314 g Cr_2O_3.
3) 0.3297 g Substanz ergaben 0.0019 g Ag und 0.5280 g AgCl.
4) 0.2954 g „ „ 0.0020 g Ag und 0.4716 g AgCl.
5) 0.1690 g Substanz gaben 0.1688 g CO_2.

Gefunden:		Berechnet für $CrCl_3(HNC_5H_5)_2.3H_2O$:
1) 11.74	2) 11.71	11.75 % Cr.
3) 39.82	4) 39.74	40.00 „ Cl.
5) 27.24		27.05 „ C.

3. Pentabromochromisaures Pyridinium, $(CrBr_5)(HPy)_2.3H_2O$.

Diesen Körper erhält man analog dem vorigen durch Lösen von $CrCl_3Py_3$ in konz. Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung in schönen, rotbraunen Prismen, die äufserst zerfliefslich sind und über konz. H_2SO_4 oder $CaCl_2$ nicht verwittern. Aus BrH-haltiger Lösung lassen sie sich leicht umkrystallisieren. Die wässerige Lösung dieses Doppelsalzes ist grün gefärbt und ändert ihre Farbe beim Erhitzen nicht. Beim Eindunsten derselben über H_2SO_4 werden die ursprünglichen Krystalle zurückerhalten; dampft man sie auf dem Wasserbade ab, so färbt sie sich von den Rändern aus allmählich durch die ganze Masse rotbraun und hinterläfst schliefslich wiederum die rotbraunen Prismen. Aufser in H_2O ist das Bromosalz noch sehr leicht löslich in Methylalkohol und zwar mit gelblichgrüner Farbe, die sich beim Kochen nicht verändert. In Acetonitril löst es sich mit grünbrauner Farbe, die beim Erwärmen tiefbraun wird, in Alkohol mit gelbgrüner Farbe, die in der Wärme in gelbbraun umschlägt, endlich wird es von Pyridin mit grüner Farbe aufgenommen, und können aus dieser Lösung beim Verdunsten grüne Blättchen erhalten werden. Im Verhalten gegen Metallhalogenide ist es das vollständige Analogon des Chlorosalzes.

Analyse.

1) 0.4151 g Substanz hinterliefsen 0.0485 g Cr_2O_3.
2) 0.5633 g „ „ 0.0660 g Cr_2O_3.
3) 0.2337 g Substanz ergaben 0.0058 g Ag und 0.3210 g AgBr.
4) 0.2674 g „ „ 0.0017 g Ag und 0.3733 g AgBr.
5) 0.2681 g „ „ 0.3787 g AgBr.
6) 0.3423 g AgBr von Analyse 5 wogen nach mehrstündigem Erhitzen im Chlorstrom 0.2623 g. Die Gewichtsabnahme betrug also 0.0800 g; unter der Annahme, dafs reines AgBr vorlag, berechnet sich 0.0811 g.
7) 0.4132 g exsiccatortrockene Substanz ergaben 0.1070 g H_2O und 0.2751 g CO_2 bei der Verbrennung.

Gefunden:			Berechnet für $(CrBr_5)(HNC_5H_5)_2.3H_2O$:
1) 8.0	2) 8.0		7.8 % Cr.
3) 60.3	4) 59.9	5) 60.1	60.1 „ Br.
	6) 2.88		2.70 „ H.
	7) 18.16		18.02 „ C.

4. Triäthylendiaminchromichlorid, $(Cr\,en_3)Cl_3.3^1/_3H_2O$.[1]

Zur Darstellung dieses Salzes trägt man in Äthylendiaminmonohydrat, das sich in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen

[1] en = Abkürzung für Äthylendiamin.

befindet, portionenweise etwas weniger als die berechnete Menge $CrCl_3Py_3$ ein. Nach Zugabe der ersten Portion erwärmt man schwach über der freien Flamme, worauf die grüne Substanz mit roter Farbe in Lösung geht. Die nächsten Portionen lösen sich nun unter starker Wärmeentwickelung auf, ohne dafs man weiter zu erhitzen braucht, jedoch schliefslich immer langsamer. Sobald die Reaktion mäfsiger geworden ist, giebt man den ganzen Rest an Chromsalz hinzu und erwärmt mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade, bis alles $CrCl_3Py_3$ verschwunden ist. Es hat sich dann eine gelblichrote Masse gebildet, auf der eine grofse Menge abgeschiedenen Pyridins schwimmt, welches abgegossen werden kann. Das Reaktionsprodukt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, und die klare, filtrierte Lösung mit abs. Alkohol gefällt. Nach dem Absaugen bleibt eine rotgelbe Masse zurück, die zum grofsen Teil aus dem gewünschten Luteosalz besteht. Die Mutterlauge ist stark rot gefärbt und enthält wahrscheinlich Aquoäthylendiaminchromsalze; jedoch konnte bisher kein krystallinisches Produkt aus derselben gewonnen werden.

Das so erhaltene rohe Luteochlorid wird wiederum in möglichst wenig H_2O gelöst und darauf so lange abs. Alkohol zugegeben, bis der gröfste Teil des Salzes ausgeschieden ist; durch Erwärmen bringt man das ausgefällte Produkt wieder in Lösung, filtriert rasch ab und läfst das Filtrat langsam erkalten. Es scheiden sich dann schöne, orangegelbe, prismatische Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus dem Alkoholwassergemisch vollständig reines Luteochlorid darstellen. Auf dem Filter bleibt in geringer Menge ein rotes, krystallinisches Salz zurück, das noch untersucht wird.

In Bezug auf Ausbeute mag angegeben werden, dafs aus 27 g $CrCl_3Py_3$ 14 g Luteochlorid und ein anderes Mal aus 36.5 g $CrCl_3Py_3$ und 22 g Äthylendiamin (wasserfrei) 21.1 g Luteochlorid erhalten wurden.[1]

Bei der Analyse ergaben sich folgende Resultate:

1) 0.1614 g Substanz verloren bei 100—110° 0.0240 g H_2O.
2) 0.2244 g Substanz verloren über konz. H_2SO_4 0.0339 g H_2O.[2]
3) 0.4420 g Substanz verloren bei 100° 0.0667 g H_2O.[2]

---

[1] Man kann das Luteochlorid auch direkt aus violettem Chromchlorid und Äthylendiamin darstellen, jedoch verläuft die Reaktion auf diese Weise viel weniger glatt und ruhig.

[2] Die Substanz hatte während einer Woche an freier Luft gelegen.

4) 0.3648 g Substanz verloren bei 100—120° 0.0552 g H_2O.[1]
5) 0.2147 g lufttrockenes Chlorid ergaben 0.2316 g AgCl.
6) 0.1374 g getrocknete Substanz hinterliefsen 0.0314 g Cr_2O_3.
7) 0.2018 g wasserfreie Substanz ergaben 0.1322 g H_2O und 0.1557 g CO_2.
8) 0.3753 g „ „ nahmen an der Luft zu bis zum Gewicht von 0.4413 g. Gewichtszunahme 17.59 % H_2O.

Berechnet für $(Cr\,en_3)Cl_3.3^1/_3H_2O$:	Gefunden:
15.05	1) 14.9 2) 15.1 3) 15.1 4) 15.1 % H_2O.
26.69	5) 26.68 % Cl.

Berechnet für $(Cr\,en_3)Cl_3$:	Gefunden:
15.68	6) 15.65 % Cr.
21.04	7) 21.26 „ C.
7.09	8) 7.28 „ H.

Eine aus reinem Wasser umkrystallisierte Chloridprobe, welche aus durchsichtigen, orangegelben, centimeterlangen Prismen bestand, wies laut Analyse einen etwas höheren Wassergehalt auf.

1) 0.1474 g Substanz verloren bei 110° 0.0244 g H_2O.
2) 0.2748 g Substanz anderer Darstellung verloren 0.0451 g H_2O.

Berechnet für $(Cr\,en_3)Cl_3.4H_2O$:	Gefunden:
17.53	1) 16.55 % H_2O. 2) 16.41 % H_2O.

Berechnet für $(Cr\,en_3)Cl_3.3^2/_3H_2O$: 16.31

Eigenschaften des Chlorids.

Erhitzt man das Chlorid auf 100°, so geht seine Farbe von gelb in rot über, beim Abkühlen stellt sich die ursprüngliche Farbe wieder her. Ebenso färbt es sich im Sonnenlicht bald vollständig rot, wohl unter Abspaltung eines Teiles seines Äthylendiamingehaltes. In Wasser löst es sich sehr leicht mit rein gelber Farbe und zwar zu einer neutralen Lösung. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad färbt sich dieselbe zunächst rot, dann rotviolett und nimmt schliefslich die bekannte dichroïtische (grünviolette) Farbe der gewöhnlichen Chromchloridlösung an; dampft man nun stark ein, so scheiden sich Chromhydroxydflocken ab. Im Dunkeln wie im zerstreuten Tageslicht hält sich die Chloridlösung lange Zeit unverändert, dagegen tritt im Sonnenlicht bald Rotfärbung ein. Dampft man das Chlorid mehrmals mit konz. Salzsäure ein und versetzt darauf mit etwas Salz-

[1] Direkt nach der Darstellung analysiert.

säure, so scheidet sich aus der klaren Lösung nach längerem Stehen ein Gemisch von salzsaurem Äthylendiamin und roten Krystallen ab. Letztere sollen noch genauer untersucht werden.

Die üblichen Reagentien geben mit der wässerigen, mäfsig konzentrierten Chloridlösung folgende Reaktionen:

Essigsäure, Weinsäure, konz. Phosphorsäure, konz. Salpetersäure, verd. Schwefelsäure: keine Reaktion.

Konz. Schwefelsäure: HCl-Entwickelung.

Bromwasserstoffsäure: gelbe Fällung des Bromids.

Platinchlorwasserstoffsäure: gelben Niederschlag, der sich in der Wärme löst und beim Erkalten in gelben, prismatischen Krystallen ausfällt.

Pikrinsäurelösung: einen grünlichgelben, in H_2O ziemlich schwer löslichen Niederschlag, der beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpufft.

Konz. Kalilauge: keine Veränderung, auch bei stärkerem Erwärmen nicht; beim Kochen scheidet sich ein grüner Niederschlag aus, unter gleichzeitiger Bildung einer roten Lösung.

Feuchtes Silberoxyd: beim Schütteln zunächst eine stark alkalisch reagierende Lösung (aus der man durch Säuren wiederum die Luteosalze gewinnen kann), während sich gleichzeitig das Silberoxyd in weifses Silberchlorid verwandelt; nach kurzer Zeit jedoch färbt sich die ganze Masse schwarz, und das Reagensglas überzieht sich in einigen Minuten mit einem kräftigen Silberspiegel. Filtriert man dann ab, so erhält man eine rötlichgelbe Lösung, in der sich kein Luteosalz mehr nachweisen läfst.

Schwefelammonium: einen gelben Niederschlag der sich auf Zusatz von mehr Reagens teilweise auflöst.

Jodkalium: einen gelben, krystallinischen Niederschlag (siehe unten).

Rhodankalium oder Rhodanammonium: sofort einen krystallinischen, gelben Niederschlag (siehe unten).

Nitroprussidnatrium: auch in konz. Lösung nur wenig eines roten Niederschlages.

Xanthogensaures Kalium: tropfenweise zugesetzt einen gelben Niederschlag, der sich beim Umrühren sofort wieder auflöst; läfst man die klare Lösung dann einen Augenblick stehen, so scheidet sich ein in kaltem Wasser unlöslicher, gelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Quecksilberchlorid: einen rötlichgelben Niederschlag, der

in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, sich beim Kochen jedoch auflöst und beim Erkalten in goldgelben, blättchenförmigen Nadeln erscheint.

Goldchlorid: eine in kaltem wie in warmem Wasser schwer lösliche gelbe Fällung.

Kaliumpermanganat: wird entfärbt unter gleichzeitiger Bildung eines braunschwarzen Niederschlages.

Kobaltchlorid: einen grünen, krystallinischen Niederschlag, falls beide Komponenten in ganz konz. Lösung vorliegen (siehe auch unten).

Kaliumbichromat: gelben Niederschlag (siehe unten).

$(PtCl_4)K_2$ einen in der Kälte wie in der Wärme fast unlöslichen Niederschlag.

$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right]Cl$: goldgelben, glänzenden Niederschlag.

$(CoCy_6)K_3$, $(CrCy_6)K_3$, $(FeCy_6)K_3$, $(MnCy_6)K_3$ gelbe, krystallinische, äufserst schwer lösliche Niederschläge (siehe unten).

$(FeCy_6)K_4$: tropfenweise zugesetzt einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Umrühren wieder auflost; jedoch trübt sich die klare Lösung bald wieder und man erhält einen etwas orangegefärbten gelben Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von $(FeCy_6)K_4$ hellgelber wird und sich schliefslich in mehr Reagens wieder vollständig auflöst.

$(NiCy_4)K_2$: nach kurzem Stehen der vermischten Lösungen einen Niederschlag von rosettenförmig angeordneten, glänzenden, gelben Prismen, die sich beim Erwärmen lösen, beim Erkalten wieder auskrystallisieren.

Bromwasser: einen gelben Niederschlag.

Keine Fällung wurde erhalten mit Ammontartrat, Na_2CO_3 konz., KCy konz., $Na_2S_2O_6$ konz., $Na_2S_2O_3$, $NaNO_2$ konz., $Na_4P_2O_7$, K_2CrO_4, $(CrCl_5)(HPy)_2$ (auch nicht auf Zusatz von konz. HCl), $NiCl_2 + HCl$, Chlorwasser.

5. Triäthylendiaminchromichlorokobaltit.

Von den Doppelsalzen des Luteochlorids wurde nur das Kobaltochloriddoppelsalz etwas näher untersucht. Zu seiner Darstellung giebt man die beiden Komponenten in äufserst konz. Lösung zusammen und versetzt mit konz. Salzsäure, worauf sich die Lösung schön grün färbt. Das gewünschte Salz scheidet sich dann bald in grünen Nadeln aus. Waren die Chloridlösungen nicht konzentriert genug,

so erfolgt die Abscheidung erst auf Alkoholzusatz. Zur Reinigung löst man den Körper in möglichst wenig Wasser und fällt wieder mit konz. HCl aus, wobei man zweckmäfsig etwas Kobaltochloridlösung zusetzt, da sich sonst leicht neben dem grünen Salz etwas Luteochlorid bildet.

Überschichtet man das Doppelsalz mit wenig Wasser, so zersetzt es sich vollständig in seine Bestandteile, indem Kobaltochlorid und etwas Luteochlorid in Lösung gehen, während die Hauptmenge des Luteochlorids als gelbes, krystallinisches Pulver ungelöst zurückbleibt; mit mehr Wasser entsteht eine klare, etwas grünstichige, gelbe Lösung, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade blafsrot wird.

6. Triäthylendiaminchromibromid, $(Cr\ en_3)Br_3 + x(H_2O)$.

Versetzt man eine Luteochloridlösung mit konz. Bromwasserstoffsäure, so fällt das Bromid fast quantitativ in Form kleiner gelber Nädelchen aus. Da dieses Salz bedeutend schwerer löslich ist als das Chlorid, so läfst es sich sehr leicht aus reinem Wasser ohne Alkoholzusatz umkrystallisieren. Man löst zu diesem Zwecke das rohe Bromid in heifsem Wasser auf und läfst die Lösung langsam erkalten. Je nach der Ausscheidungstemperatur erhält man dann verschiedenartige Produkte, die sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Bei höheren Temperaturen (30—40°) krystallisieren vollständig durchsichtige, centimetergrofse gelbe Prismen aus, bei Zimmertemperatur (15°) dagegen Krystalle (Prismen) mit mattem Glanze und höherem H_2O-Gehalt.

Erhitzt man festes Luteobromid, so färbt es sich zunächst rot und verkohlt dann; ebenso nimmt es in direktem Sonnenlicht, allerdings langsamer als das Chlorid, eine rote Färbung an. In Wasser ist es mit reingelber Farbe löslich (wird im Sonnenlicht rot), unlöslich auch in der Wärme in Methylalkohol, Äthylalkohol, Acetonitril, Äther, Benzol, Pyridin. Die verdünnte, rein wässerige Lösung des Bromids färbt sich auf dem Wasserbade zunächst rot, dann rot- bis blauviolett und nimmt schliefslich eine dichroïtisch grünviolette Nuance an. Kocht man die anfangs rein gelbe Lösung des Salzes in konz. Bromwasserstoffsäure, so wird sie rot, dann rotbraun mit einem Stich ins Violette; verdünnt man nun mit viel Wasser, so geht die Farbe in violett über. Luteobromid mit wässerigem Alkali erhitzt ergiebt eine anfänglich gelbrote, dann rotbraune Lösung, aus der sich beim Kochen Chromhydroxydflocken absetzen.

Von Fällungsreaktionen sei nur erwähnt, dafs mit Bromwasser ein reichlicher gelber Niederschlag entsteht, mit Chlorwasser eine starke Trübung. Es liegen hier wohl Polyhalogenide vor.

Analyse des wasserfreien, bei 120° getrockneten Salzes.

1) 0.2372 g Substanz ergaben beim Glühen 0.0389 g Cr_2O_3.
2) 0.1557 g „ „ „ „ 0.0253 g Cr_2O_3.
3) 0.2985 g „ „ 0.3566 g AgBr.
4) 0.1967 g „ „ 0.0929 g H_2O und 0.1095 g CO_2.

Berechnet für $(Cr\,en_3)Br_3$:	Gefunden:
11.03	1) 11.23 2) 11.12 % Cr.
50.84	50.86 % Br.
15.18	15.25 „ C.
5.25	5.08 „ H.

Bestimmung des Wassergehaltes.

1) 0.6180 g in der Kälte aus Wasser umkrystallisiertes, mattgelbes Bromid, welches rasch mit Filtrierpapier getrocknet wurde, wog, an freier Luft liegend, nach 4 Stunden nur noch 0.5924 g, nach weiteren 4 Stunden 0.5810 g, das Gewicht wurde dann konstant zu 0.5808 g; darauf bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet, ergab sich ein Gewicht von 0.5157 g. Der Gesamtwassergehalt betrug demnach 16.55 %, der des an der Luft bis zur Gewichtskonstanz gelegenen Bromids nur 11.2 %.

2) 0.6772 g bei 30—40° aus Wasser umkrystallisiertes Bromid (vollständig durchsichtige gelbe Prismen) wogen nach 3 Stunden 0.6695 g und nahmen dann noch ab bis zum Gewicht von 0.6682 g (hierbei blieb die Durchsichtigkeit erhalten); dann auf 120° erhitzt betrug das Gewicht schliefslich 0.5947 g. Der Gesamtwassergehalt war demnach 12.2 %, der des luftbeständigen Salzes 11.0 %.

3) 0.3357 g Substanz verloren bei 120° 0.0372 g H_2O; Wassergehalt 11.1 %.

4) 0.2648 g Substanz verloren bei 100° 0.0300 g H_2O; Wassergehalt 11.3 %.

5) 0.2653 g Substanz verloren über konz. H_2SO_4 0.0298 g H_2O; Wassergehalt 11.2 %.

Die drei letzten Substanzproben hatten längere Zeit an freier Luft gelegen.

6) 0.5947 g wasserfreie Substanz nahmen an der Luft zu bis zum Gewicht von 0.6668 g. Gewichtszunahme 12.1 %.

7) 0.0815 g wasserfreie Substanz nahmen an der Luft zu bis zum Gewicht von 0.0913 g. Gewichtszunahme 12.0 %.

8) 0.1914 g wasserfreie Substanz nahmen an der Luft zu bis zum Gewicht von 0.2144 g. Gewichtszunahme 12.0 %.

Es berechnen sich als Wassergehalt von $(Cr\,en_3)Br_3.5H_2O$ 16.0 %, als solcher von $(Cr\,en_3)Br_3.3H_2O$ 10.3 %. Nimmt wasser-

freies Bromid 3 Mol. H_2O auf, so mufs die Zunahme 11.4% betragen.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs Luteobromid bei tieferen Temperaturen mit ungefähr 5 Mol. H_2O krystallisiert, bei höheren mit weniger; ferner, dafs aus Wasser umkrystallisiertes Bromid so lange an der Luft Wasser verliert, bis annähernd die Zusammensetzung mit $3H_2O$-Molekülen erreicht ist und weiterhin, dafs in Übereinstimmung damit wasserfreies Bromid soviel Wasser aufnimmt, bis wiederum annähernd Trihydrat vorliegt. Da die Analysenzahlen sämtlich nur in erster Annäherung stimmen, ist wohl der Schlufs erlaubt, dafs die vorliegenden Substanzen keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemenge (feste Lösungen) verschiedener Hydrate sind.

7. Triäthylendiaminchromijodid, $(Cr\,en_3)J_3 + H_2O$.

Aus einer Lösung des Chlorids fällt mit Jodkalium ein reichlicher gelber Niederschlag von Luteojodid, der aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden kann; es bilden sich so schöne gelbe Blättchen. Dieses komplexe Salz ist bedeutend schwerer in Wasser löslich als das Bromid, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und aus der wässerigen, rein gelben Lösung durch Alkohol fällbar. Wird es längere Zeit mit Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, so setzt sich ein violetter, luftbeständiger Niederschlag ab, der in heifsem Wasser gut löslich ist und beim Erkalten in anscheinend amorpher Form wieder ausfällt. Mit konz. Salpetersäure übergossen, findet Jodabscheidung statt, und man erhält durch Filtration eine gelbe Lösung, aus der sich mit Alkohol ein gelber, in Wasser leicht löslicher Niederschlag abscheiden läfst. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Jodid bei schwachem Erwärmen mit gelber Farbe, mit konzentrierter färben sich die Krystalle schwarz, beim Erwärmen dann Jodentwickelung. Setzt man zu einer warmen Lösung des Jodids eine Lösung von Jod in Jodkalium, so bildet sich in grofser Menge ein brauner Niederschlag; in der Wärme in Wasser gelöst, erscheint er beim Erkalten in Form braunschwarzer, glänzender Nadeln, die beim Verreiben ein braunes Pulver geben (Perjodid).

Analyse.

1) 0.2970 g Substanz verloren über konz. H_2SO_4 0.0017 g H_2O, beim nunmehrigen Erhitzen auf 100° noch 0.0078 g H_2O. Gesamtverlust 3.2%.

2) 0.2586 g Substanz verloren bei 100—110° 0.008 g H_2O.

Berechnet für $(Cr\,en_3)J_3 + H_2O$:	Gefunden:
2.85	1) 3.2 %; 2) 3.1 % H_2O:

3) 0.1645 g wasserfreie Substanz hinterliefsen 0.0210 g Cr_2O_3.
4) 0.2820 g „ „ „ 0.0356 g Cr_2O_3.
5) 0.2323 g „ „ ergaben 0.2662 g AgJ.

Berechnet für $(Cr\,en_3)J_3$:	Gefunden:
8.50	3) 8.74 4) 8.64 % Cr.
62.12	5) 61.93 % J.

8. Triäthylendiaminchromirhodanid, $(Cr\,en_3)(SCN)_3 + H_2O$.

Durch Vermischen einer Luteochloridlösung mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumrhodanid erhält man einen gelben Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint. Das so gewonnene Luteorhodanid kann leicht durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden; es bildet dann schöne, kompakte, gelbe Krystalle, die in Wasser, namentlich in der Wärme gut löslich sind, dagegen unlöslich in Pyridin und sonstigen organischen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die wässerige Lösung schön rot und behält diese Farbe auch bei längerem Erhitzen bei; dieselbe Farbe nimmt die Lösung im Sonnenlicht an. Dagegen kann das feste Rhodanid längere Zeit im direkten Sonnenlicht ohne merkliche Änderung aufbewahrt werden, im Gegensatz zum Chlorid und Bromid. Wird das Salz mit Wasser übergossen, dann mit Rhodanammonium versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, so geht zunächst alles mit roter Farbe in Lösung; nach einiger Zeit jedoch scheiden sich anfangs gelbrote, dann mehr rote Blättchen aus. Diese sind in der Kälte fast unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Acetonitril und Pyridin, aus letzterem Lösungsmittel durch Chloroform fällbar.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Rhodanids beim Erhitzen auf etwa 110—120°. Es verliert dann nicht nur sein Wassermolekül, sondern im Verlaufe von einigen Tagen, der Gewichtsabnahme nach zu schliefsen, auch ein Äthylendiaminmolekül, wobei die ursprünglich gelbe Farbe in rot übergeht. Uber die so entstehende neue Klasse von Chromiaken soll demnächst berichtet werden.

[1] Der Niederschlag mufs scharf abgesaugt werden, da anhaftendes Ammonrhodanid beim Umkrystallisieren leicht teilweise Zersetzung hervorruft.

Analyse.

1) 0.5137 g Substanz verloren im Exsiccator über konz. H_2SO_4 0.0203 g H_2O. Gewichtsverlust 3.95 % H_2O.

2) 0.3108 g Substanz verloren im Exsiccator 0.0123 g H_2O, entsprechend 3.96 % H_2O.

Für $(Cr\,en_3)(SCN)_3 + H_2O$ berechnet sich 4.24 %.

3) 0.2444 g wasserfreie Substanz nahmen an der Luft zu um 0.0100 g. Gefundene Zunahme 4.09 %, berechnet für 1 Mol. H_2O 4.43 %.

4) 0.2489 g wasserfreie Substanz hinterliefsen beim Glühen 0.0478 g Cr_2O_3.

5) 0.2794 g „ „ ergaben nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure beim Glühen 0.0524 g Cr_2O_3.

6) 0.2444 g wasserfreie Substanz ergaben 0.0463 g Cr_2O_3.

7) 0.1576 g „ „ „ 0.0890 g H_2O und 0.1543 g CO_2.

Berechnet für $(Cr\,en_3)(SCN)_3$:	Gefunden:
12.82	4) 13.15 5) 12.84 6) 12.97 % Cr.
26.59	26.70 % C.
5.91	6.27 „ H.

9. Hexacyanochromisaures Triäthylendiaminchrom, $(Cr\,en_3)(Cr(CN)_6) + 2H_2O$.

Versetzt man eine mäfsig konz. Lösung des Chlorids mit einer ebensolchen von Chromicyankalium, so fallen nach und nach schöne gelbe, federförmige Krystalle aus, die sowohl in kaltem, wie in warmem Wasser äufserst schwer löslich sind. Sie wurden durch Auswaschen mit Wasser gereinigt.

Analyse.

1) 0.2614 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0.0189 g H_2O, entsprechend 7.23 % H_2O.

2) 0.1230 g Substanz, welche einige Wochen lang an freier Luft gelegen hatten, verloren bei 120° 0.0084 g H_2O, was einem etwas geringeren H_2O-Gehalt von 6.83 % entspricht.

Für obige Formel würde sich 7.56 % H_2O berechnen.

3) 0.2425 g wasserfreie Substanz hinterliefsen 0.0833 g Cr_2O_3.

4) 0.1101 g „ „ ergaben 0.0593 g H_2O und 0.1303 g CO_2.

Berechnet für $(Cr\,en_3)(Cr(CN)_6)$:	Gefunden:
23.67	23.52 % Cr.
5.45	5.98 „ H.
32.71	32.28 „ C.

Ein durchaus analoges Verhalten zeigt eine $(Cr\,en_3)Cl_3$-Lösung gegen $(CoCy_6)K_3$ und $(FeCy_6)K_3$; im ersteren Falle entstehen glänzende gelbe Prismen, im zweiten Falle bräunlichgelbe Krystalle; beide Salze sowohl in kaltem, wie in warmem Wasser unlöslich. Um die

entsprechende Verbindung aus Manganicyankalium darzustellen, giebt man zu der Luteochloridlösung am besten festes Reagens, da sich die wässerige Lösung des letzteren rasch unter Abscheidung bräunlicher Massen zersetzt; es bildet sich so ein krystallinischer, gelber Niederschlag, der sich allmählich, beim Erhitzen sofort, bräunlich färbt. Diese 3 Körper sind wohl ebenfalls Repräsentanten des allgemeinen Typus $(Cr\,en_3)(MeCy_6)$; sie wurden jedoch nicht analysiert.

10. Triäthylendiaminchrominitrat, $(Cr\,en_3)(NO_3)_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine wässerige Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt, von dem entstandenen Silberchloridniederschlag abfiltriert und aus dem gelben Filtrat mit Alkohol das Nitrat ausgefällt. Der mit Alkohol gut ausgewaschene Niederschlag ergab, aus Wasser umkrystallisiert, gelbe, durchsichtige, kompakte Krystalle, die frei von Chlorid oder Silbernitrat waren. Beim Erwärmen färben sie sich rot, verlieren diese Farbe jedoch beim Erkalten wieder; erhitzt man sie auf dem Platinblech über freier Flamme, so zersetzen sie sich unter Funkensprühen. Die Luteonitratlösung in Wasser ist rein gelb gefärbt, nimmt jedoch auf dem Wasserbade bald eine rote, schliefslich rotbraunviolette Farbe an, ebenso wird sie im direkten Sonnenlicht rot. In konzentrierter Salpetersäure löst sich das Nitrat mit gelber Farbe, die beim Kochen allmählich grün wird. Es ist unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse.

1) 0.2462 g Substanz verloren im Exsiccator über H_2SO_4 0.0002 g H_2O.
0.5056 g „ „ „ „ „ H_2SO_4 0.0013 g H_2O.
Hiernach ist das Nitrat wasserfrei.

2) Auf 110° erhitzt trat eine äufserst langsame Gewichtsabnahme ein (etwa 0.3 g Substanz verloren in einigen Stunden jedesmal 0.0003 g), wobei sich die Substanz stellenweise dunkel färbte, also Zersetzung eintrat.

3) 0.2139 g exsiccatortrockene Substanz hinterliefsen nach vorhergehendem Eindampfen mit Schwefelsäure (andernfalls trat Zersetzung unter Funkensprühen ein) 0.0393 g Cr_2O_3.

4) 0.1132 g exsiccatortrockene Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.0617 g H_2O und 0.0716 g CO_2.

Berechnet für $(Cr\,en_3)(NO_3)_3$:	Gefunden:
12.46	12.58 % Cr.
17.22	17.25 „ C.
5.74	6.06 „ H.

11. Triäthylendiaminchromibichromat, $(Cr\,en_3)_2(Cr_2O_7)_3 + 2H_2O$.

Fügt man zu einer Lösung des Chlorids eine solche von Kaliumbichromat, so scheiden sich bald schöne gelbe Nadeln aus, die nach dem Waschen mit Wasser analysenreines Luteobichromat darstellen. In kaltem Wasser ist es schwer, leichter in heifsem löslich, doch läfst es sich nicht daraus umkrystallisieren, da gleichzeitig teilweise Zersetzung unter Schwarzfärbung eintritt; ebenso färbt es sich beim Erwärmen auf 100° schwarz; erhitzt man stärker, so tritt plötzlich vollständige Zersetzung unter Funkensprühen ein. Im Sonnenlicht färbt sich eine Bichromatlösung braun, festes Bichromat fast schwarz, ebenso findet im zerstreuten Tageslicht langsam Dunkelfärbung statt.

Analyse.

1) 0.2027 g Substanz verloren im Exsiccator 0.0056 g H_2O, demnach Gewichtsverlust 2.76 % H_2O.

2) 0.2730 g Substanz verloren im Exsiccator 0.0077 g H_2O (wobei schon ganz schwache Zersetzung eintrat). Gewichtsverlust 2.82 %.

Für $(Cr\,en_3)_2(Cr_2O_7)_3 + 2H_2O$ berechnet sich ein Wassergehalt von 3.13 %.

3) 0.1971 g exsiccatortrockene Substanz hinterliefsen nach vorhergehendem Eindampfen mit Wasser, um Zersetzung unter Funkensprühen zu vermeiden, 0.1079 g Cr_2O_3.

4) 0.2653 g exsiccatortrockene Substanz, ebenso behandelt, 0.1462 g Cr_2O_3.

5) 0.1673 g wasserfreie Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.0724 g H_2O und 0.0795 g CO_2.

Berechnet für $(Cr\,en_3)_2(Cr_2O_7)_3$:	Gefunden:
37.46	3) 37.48 4) 37.73 % Cr.
12.94	12.96 % C.
4.31	4.81 „ H.

12. Triäthylendiaminchromisulfat.

Wird festes Luteochlorid schwach mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so geht es unter starker Salzsäureentwickelung mit gelber Farbe in Lösung; auf Zusatz von abs. Alkohol fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der äufserst leicht löslich in Wasser ist, sich daraus aber nicht gut umkrystallisieren läfst (über konz. H_2SO_4 trocknet die Lösung zu einer glasigen Masse ein). Auf die Analyse des so gewonnenen Sulfats wurde daher verzichtet, zumal angenommen werden mufste, dafs es mit etwas Äthylendiaminsulfat vermengt war, welches von einer teilweisen Zersetzung des Luteosalzes herrührte, die sich schlecht vollkommen vermeiden läfst, falls man sicher sein will, dafs sämtliche Salzsäure ausgetrieben ist. Es

reagiert äufserst stark sauer (mit Na_2CO_3 heftiges Aufbrausen) und hat die interessante Eigenschaft, sich beim Erhitzen auf 100—120° schön violett zu färben unter ganz geringer Gewichtszunahme. Dieser violette Körper ist sehr stark hygroskopisch und löst sich in Wasser spielend mit violetter Farbe. Ebenso färbt sich das gelbe Luteosulfat im Sonnenlicht violett. Analog verhält sich die wässerige Lösung.

Erhitzt man mit konz. H_2SO_4 auf etwa 100°, so färbt sich die Lösung bald rot (nach einiger Zeit auch bei tieferen Temperaturen) und schliefslich rotviolett; aus der ersteren Lösung erhält man mit Alkohol eine rote Fällung, aus der rotvioletten eine blaue. Beide Körper verschmieren auf der Thonplatte an freier Luft.

13. Tripropylendiaminchromijodid,

$$\left[Cr\begin{pmatrix}NH_2CH.CH_3\\|\\NH_2CH_2\end{pmatrix}_3\right]J_3 + H_2O.$$

In einem Kölbchen mit Steigrohr wurden 7.5 g $CrCl_3Py_3$ mit 6 g Propylendiaminmonohydrat etwa einen Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt. Der Geruch nach Propylendiamin war dann verschwunden, und die gelblichrote Masse roch stark nach Pyridin. Sie wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, und aus der Lösung mittels Jodkalium das betreffende Luteojodid ausgefällt. Aus Wasser umkrystallisiert erscheint es in kleinen gelben Nadeln. Die Ausbeute betrug annähernd $4^1/_2$ g.

Gegen feuchtes Silberoxyd verhält sich das Propylendiaminchromjodid durchaus analog den oben beschriebenen Äthylendiaminsalzen. Auch in diesem Falle gelingt es nicht, eine reine Lösung der freien Base zu erhalten, da sich sehr bald nach Zugabe von feuchtem Silberoxyd zu der Jodidlösung (im ersten Augenblick bildet sich eine rötlichgelbe Lösung und gelbes Silberjodid) die ganze Masse schwarz färbt, und das Reaktionsgefäfs sich mit einem dichten glänzenden Silberspiegel überzieht. Wurde die Lösung dann abgesaugt, so färbte sie sich bald von neuem dunkel.

Analyse.

1) 0.5212 g Substanz verloren bei 100—120° 0.0146 g H_2O. Hiernach beträgt der Wasserverlust 2.8 %, während sich für obige Formel 2.7 % berechnet.

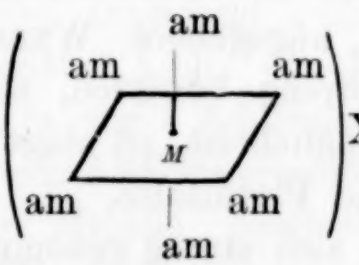
2) 0.5066 g wasserfreie Substanz hinterliefsen beim Glühen 0.0592 g Cr_2O_3.

Berechnet für $\left[Cr\left(\begin{matrix}NH_2CH.CH_3\\|\\NH_2CH_2\end{matrix}\right)_3\right]J_3$: 7.96 Gefunden: 8.00 % Cr.

Anhang.

Zusammenstellung der bisher bekannten Hexaminmetallsalze (Luteosalze).

Da es bisher im Gebiete der sogenannten Molekülverbindungen durchaus an systematischen Zusammenstellungen des vorhandenen Thatsachenmaterials fehlt,[1] so mag vielleicht manchem eine Übersicht über die bisherigen Repräsentanten der Hexaminmetallsalze, zu denen auch ein grofser Teil der oben beschriebenen Körper gehört, erwünscht sein. In betreff der Konstitution dieser Verbindungen, denen die allgemeine Formel $MX_n am_6$ zukommt, liegen zwei ververschiedene Ansichten vor; während Jörgensen[2] eine kettenförmige Anordnung der Amine annimmt und so im Rahmen der Valenztheorie bleibt, haben wir uns nach Werner[3] vorzustellen, dafs in diesen Substanzen das Metallatom symmetrisch in Oktaëderecken von den 6 Aminen umgeben ist, und dafs dieses so gebildete komplexe Radikal, nun in seiner Gesamtheit gewissermafsen ein neues Metallatom darstellend, die negativen Reste bindet, welche Annahme in dem Schema



X_n ihren Ausdruck finden mag.

Wie die in den letzten Jahren von Werner,[4] Miolati[4] und Blau[5]

[1] Eine Zusammenstellung der Pyridinadditionsprodukte siehe Lehrbuch von Brühl: „Chemie der sechsgliedrigen heterocyklischen Systeme"; auch Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **18**, 296.

[2] Eine historische Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten siehe Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **18**, 152.

[3] Werner, *Z. anorg. Chem.* **3**, 267.

[4] Siehe namentlich Werner und Miolati, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 35; **14**, 506.

[5] *M.* **18**, 647.

ausgeführten Experimentaluntersuchungen gezeigt haben, mufs unzweifelhaft der WERNER'schen Ansicht der Vorzug eingeräumt werden, da die JÖRGENSEN'schen Metallammoniakformeln zu Konsequenzen führen, welche im direkten Gegensatz zu den beobachteten Ergebnissen stehen (so bei den Triacidokobalt-, den Diacidoplato- und den Tetracidoplatinsalzen) und dieselben auch keine Ausdehnung auf die zahlreichen Halogenosalze gestatten, deren inniger Zusammenhang mit den Metallammoniaken ebenfalls experimentell feststeht.[1]

Die obige WERNER'sche Konstitutionsformel der Hexaminsalze schliefst die Annahme in sich, dafs die betreffenden Metalle die Koordinationszahl 6 haben, d. h. dafs sie die Fähigkeit besitzen, nur 6 und nicht mehr Amine direkt an sich zu ketten. Unmöglich aber ist nicht, dafs auch einigen eine höhere Koordinationszahl, etwa die Zahl 8, zukommt, dafs also bei ihnen als höchster Verbindungstypus $(M\,am_8)X_n$ (die 8 Amine in Würfelecken um das Metallatom verteilt) auftritt; dann wäre nach den WERNER'schen Prinzipien für eine Hexaminverbindung des betreffenden Metalles die Formel $\left(M\begin{smallmatrix}am_6\\X_2\end{smallmatrix}\right)X_{n-2}$ anzunehmen, wonach 2 negative Reste ihren Ionencharakter verloren haben und Bestandteile des komplexen Radikals geworden sind. Doch sind die Angaben über Aminadditionsprodukte mit mehr als 6 Aminen auf 1 Metallatom so wenig zahlreich und noch dabei zum Teil so wenig zuverlässig, dafs wohl für die meisten Metalle die Zahl 6 die oberste Grenze des Additionsvermögens darstellt und so die Konstitution der Hexaminmetallsalze, wenigstens vorläufig, allgemein durch das angegebene WERNER'sche Symbol wiedergegeben werden kann. Streng bewiesen, soweit dies überhaupt für Konstitutionsformeln möglich ist, ist obige Formel namentlich für die Kobalt-, Chrom- und Platinsalze.

Das bisher Gesagte bezieht sich streng genommen zunächst nur auf die Anlagerung von Monaminen, von denen nach den bisherigen Untersuchungen Ammoniak, Pyridin, Anilin und Hydroxylamin in Betracht kommen, und es ergiebt sich nun die weitere Frage, wie sind die Additionsprodukte von Diaminen zu rubrizieren, soll man Substanzen, die das Diamin 6 mal oder solche, die es 3 mal enthalten, zu den Hexaminsalzen rechnen, mit anderen Worten, treten Diamine bei der Addition nur mit einem ihrer Stickstoffatome an

---

[1] WERNER u. FASSBENDER, *Z. anorg. Chem.* **15**. 123.

das zentrale Metallatom oder mit beiden? In Wirklichkeit ist, wie eine nähere vergleichende Betrachtung ergiebt, je nach dem vorliegenden Amin das eine oder das andere anzunehmen. Diamine, welche zweisäurig sind, in denen beide Stickstoffatome also Bindungsvermögen gegenüber Säuren besitzen, nehmen auch 2 Koordinationsstellen ein, solche dagegen, welche nur 1 Äquivalent Säure zu addieren vermögen, lagern sich auch nur mit einem Stickstoffatom an Metalle an.[1] Zu den ersteren gehören Äthylendiamin, Propylendiamin, Hydrazin, Dipyridyl und Phenanthrolin. Die Berechtigung der Annahme, dafs bei ihnen 3 Moleküle genügen, um die Coordinationszahl 6 zu erfüllen, ergiebt sich aus der experimentellen Thatsache, dafs alle so gebildeten Salze in ihrem gesamten chemischen Verhalten durchaus den gewöhnlichen Hexaminsalzen entsprechen. So besitzen in diesen Verbindungen $\left(Co\begin{pmatrix}NH_2\,CH_2\\ |\\ NH_2.CH_2\end{pmatrix}_3 X_3\right.$; $\left.Fe\begin{pmatrix}C_5\,H_4N\\ |\\ C_5\,H_4N\end{pmatrix}_3 X_2 \text{ u. s. w.}\right)$ sämtliche sauren Reste Ionencharakter und durch den Austritt eines Moleküls Diamin, entsprechend zwei Molekülen Ammoniak, werden zwei negative Reste intraradikal, verlieren also ihre Ionisationstendenz und demnach ihre leichte Reaktionsfähigkeit in wässeriger Lösung.[2] Bemerkenswert ist, dafs sogar in der Farbe zwischen den Hexamminkobalt- und den Hexamminchromsalzen einerseits und den Triäthylendiamin- und Tripropylendiaminverbindungen derselben Metalle andererseits grofse Übereinstimmung herrscht. Sie sind insgesamt gelb gefärbt. Dagegen sind wir zu der Annahme genötigt, dafs die Diamine Harnstoff und Phenylhydrazin, welche ja nur 1 Äquivalent Säure binden, bei denen also nur 1 Stickstoffatom Additionsvermögen zeigt, auch nur eine Koordinationsstelle der Metalle besetzen. So zeigt die Verbindung $[Cr(NH_2CONH_2)_6]X_3$ in ihrem gesamten Verhalten grofse Ähnlichkeit mit $[Cr(NH_3)_6]X_3$.

---

[1] Die Salzbildung der Amine ist ja nach Werner direkt vergleichbar der Metallammoniakbildung, wir haben z. B. $H_3N + HCl = H_3N.H.Cl$ und $2H_3N + PtCl_4 = \begin{matrix}H_3N\\ H_3N\end{matrix}\!>\!PtCl_4$. Im ersteren Fall lagert sich das Amin an das Wasserstoffatom der Säuren an, im zweiten Fall an das Metallatom des Halogenids.

[2] Vergleiche unter anderem die Zusammensetzung und Eigenschaften der Salze: $\left(Co\begin{matrix}en_2\\ Cl_2\end{matrix}\right)X$, *Journ. pr. Chem.* **39**, 15; **41**, 440; **41**, 448.

In betreff der tabellarischen Zusammenstellung mag noch bemerkt werden, dafs die Salze nach der Wertigkeit des Zentralatoms geordnet sind, und dafs, sofern von demselben komplexen Radikal mehrere Salze bekannt sind, der negative Rest das allgemeine Zeichen X erhalten hat; andernfalls ist der thatsächlich vorhandene Säurerest angegeben worden. Ferner habe ich der Vollständigkeit halber auch die Metallammoniake mit mehr als 6 Aminen kurz aufgezählt.

A. Hexaminsalze.

I. Zweiwertiges Zentralatom.

Ca $[Ca(NH_2CONH_2)_6](NO_3)_2$.[1]

Zn $[Zn\ en_3]X_2$.[2]

Cd $[Cd(NH_3)_6]X_2$;[3] $[Cd\ en_3]X_2$;[4] $[Cd(NC_5H_5)_6]X_2$.[5]

Cu $[Cu(NH_3)_6Cl_2$;[6] $[Cu\ en_3]X_2$;[7] $[Cu(NC_5H_5)_6]Br_2$.[8]

Fe $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$;[9] $\left[Fe\begin{pmatrix}\alpha C_5H_4N\\|\\\alpha C_5H_4N\end{pmatrix}_3\right]X_2$;[10] $Fe(C_{12}H_8N_2)_3]X_2$.[10]

Co $[Co(NH_3)_6]X_2$;[11] $[Co\ en_3]SO_4$;[12] $\left[Co\begin{pmatrix}C_5H_4N\\|\\C_5H_4N\end{pmatrix}_3\right]X_2$;[13]

$[Co(C_{12}H_8N_2)_3]Br_2$.[13]

Ni $[Ni(NH_3)_6]X_2$;[14] $[Ni\ en_3]X_2$;[15] $\left[Ni\begin{pmatrix}H_2N-CHCH_3\\|\\H_2N-CH_2\end{pmatrix}_3\right]X_2$;[16]

$[Ni(NH_2NHC_6H_5)_6]J_2$;[17] $Ni(NH_2NH_2)_3]SO_4$;[18] $[Ni(NH_2OH)_6]SO_4$;[19]

$\left[Ni\begin{pmatrix}\alpha C_5H_4N\\|\\\alpha C_5H_4N\end{pmatrix}_3\right]X_2$;[20] $[Ni(C_{12}H_8N_2)_3]Br_2$.[20]

II. Dreiwertiges Zentralatom.

Co $[Co(NH_3)_6]X_3$;[21] $[Co\ en_3]X_3$;[22] $[Co(NH_2OH)_6]X_3$;[23] $\left[Co_{(NH_3)_2}^{en_2}\right]X_3$.[24]

Cr $[Cr(NH_3)_6]X_3$;[25] $[Cr\ en_3]X_3$;[26] $\left[Cr\begin{pmatrix}H_2N\cdot CH\cdot CH_3\\|\\H_2N\ CH_2\end{pmatrix}_3\right]J_3$;[26]

$[Cr(NH_2CONH_2)_6]X_3$.[27]

Rh $[Rh(NH_3)_6]X_3$.[28]

Fe $\left[Fe\begin{pmatrix}C_5H_4N\\|\\C_5H_4N\end{pmatrix}_3\right]X_3$.[29]

Bi $[Bi(NH_2NHC_6H_5)_6]X_3$.[30]

III. Vierwertiges Zentralatom.

Pt $[Pt(NH_3)_6]X_4$.[31]

Si $[Si(NH_3)_6]Cl_4$.[32]

Sn $[Sn(NH_3)_6]J_4$.[33]

IV. Fünfwertiges Zentralatom.

Sb $[Sb(NH_3)_6]Cl_5$.[34]

B. Heptaminsalze u. s. w.

$SiBr_4(NH_3)_7$.[35]
$CaCl_2(NH_3)_8$;[36] $SrCl_2(NH_3)_8$;[37] $BaH_2(NH_3)_8$;[38] $ZrCl_4(NH_3)_8$;[39]
$SiBr_4(CS(NH_2)_2)_8$;[40] $PCl_5(NH_3)_8$.[41]
$PBr_5(NH_3)_9$;[42] $AsJ_3(NH_3)_{12}$;[43] $BJ_3(NH_3)_{15}$;[44] $HgCl_2(NH_3)_{12}$[45].

[1] Werther, *Journ. pr. Chem.* **35**, 5.

[2] Werner, *Z. anorg. Chem.* **21**, 221.

[3] Schüler, *Ann.* **87**, 34; *Jahresb.* **1853**, 368. — Croft, *Jahresb.* **23**, 214. — Rammelsberg, *Pogg. Ann.* **48**, 153. — Rose, *Pogg. Ann.* **20**, 152. — Wells, *Amer.* **9**, 304.

[4] Werner, *Z. anorg. Chem.* **21**, 225.

[5] Varet, *Bl.* [3] **5**, 843.

[6] Faraday; Rose, *Pogg. Ann.* **20**, 155. — Fischer, *Pogg. Ann.* **8**, 492. — Richards, *B.* **23**, 3790.

[7] Werner, *Z. anorg. Chem.* **21**, 219.

[8] Varet, *Bl.* [3] **5**, 843.

[9] Roscoe-Classen, Lehrbuch der anorganischen Chemie, **2**, 738 (Faraday).

[10] Blau, *M.* **19**, 647.

[11] Fremy, Rose; Dammer, *Z. anorg. Chem.* **3**, 404. — Rammelsberg, *Pogg. Ann.* **55**, 244. — Fremy, *Ann. Chem.* [3] **35**, 257. — Thénard, *Scher. J.* **10**, 426.

[12] Werner, *Z. anorg. Chem.* **21**, 229.

[13] Blau, *M.* **19**. 647; $C_{12}H_8N_2$ = αPhenanthrolin.

[14] Rose, *Pogg. Ann.* **20**, 104. — Rose, Erdmann, *Journ. pr. Chem.* **7**, 266; **19**, 445. — Rammelsberg, *Pogg. Ann.* **55**, 243; **48**, 119. — Klobb, *Chem. Centralbl.* **1887**, 1221.

[15] Werner, *Z. anorg. Chem.* **21**, 210.

[16] Werner, *Z. anorg. Chem.* **21**, 215.

[17] Moitessier, *Chem. Centralbl.* (1897) II, 354; *Compt. rend.* **124**, 1529.

[18] Curtius, *Journ. pr. Chem.* (II), **50**, 343.

[19] Uhlenhuth, *A.* **307**, 332.

[20] Blau, *M.* **19**, 647.

[21] Dammer, *Anorg. Chem.* III, 454 ff. — Jörgensen, *Z. anorg. Chem.* **17**, 455; **19**, 78.

[22] Jörgensen, *Journ. pr. Chem.* (II), **39**, 8.

[23] Feldt, *B. B* **27**, 404.

[24] Werner, *Z. anorg. Chem.* **22**, 149.

[25] Jörgensen, *Journ. pr. Chem.* (II) **29**, 409; **30**, 1; **44**, 65.

[26] siehe diese Abhandlung.

[27] Sell, *J.* **1882**, 381.

[28] Jörgensen, *Journ. pr. Chem.* **44**, 48.

[29] Blau. *M.* **19**, 647.

[30] Pastureau, *Chem. Centralbl.* (1898) II, 987; *Compt. rend.* **127**, 485.

[31] Gerdes, *Journ. pr. Chem.* (II), **26**, 257.

[32] Persoz, *Ann. chem.* **44**, 319.

[33] Personne, *Journ. pr. Chem.* **88**, 76; *Compt. rend.* **56**, 216.

[34] Rose, *Pogg. Ann.* **24**, 165.

[35] Besson, *B.* **23**, 170; *Chem. Centralbl.* (1890) I, 573.
[36] Weil, *Pogg. Ann.* **123**, 362. — Persoz, *Am. Chem. Phys.* 1830.
[37] Weil, *Pogg. Ann.* **123**, 362.
[38] Weil, *Pogg. Ann.* **123**, 362; dagegen nach H. Rose nicht existierend.
[39] Persoz, Paykull, *J.* **1873**, 263.
[40] Reynolds, *Soc.* **51**, 203.
[41] Besson, *Compt. rend.* **114**, 1264.
[42] Besson, *Compt. rend.* **114**. 1479.
[43] Besson, *Compt. rend.* **110**, 1258.
[44] Besson, *Compt. rend.* **114**, 542.
[45] Franklin u. Kraus, *Am. Chem. Journ.* **23**, 277; *Chem. Centralbl.* (1900), **1**, 1189.

Würzburg, im Mai 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1900.

Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd.[1]

Von

Ot. Šulc.

(Zweite Mitteilung.)

Mit 2 Figuren im Text.

In der ersten Mitteilung über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd[2] wurde gezeigt, dafs die schwarze Substanz, welche sich bei der Elektrolyse von wässerigen Silbernitratlösungen an der Anode bildet, wenn man bestimmte Arbeitsbedingungen einhält, ein chemisch einheitlicher Körper von der Zusammensetzung Ag_7NO_{11} ist, dem der Name „Superoxyd" nur provisorisch beigelegt werden kann, bevor die Konstitution des neuen Körpers nicht Erklärung findet.

Erst nach der Veröffentlichung der ersten Mitteilung wurde mir der Inhalt der Arbeit von E. Mulder und J. Haringa[3] bekannt, deren Resultate in erfreulicher Weise mit den meinigen übereinstimmen, namentlich was die Formel der fraglichen Substanz betrifft, so dafs für heute die Existenz eines chemischen Individuums der empirischen Zusammensetzung

$$Ag_7NO_{11}$$

als bewiesen angesehen werden kann. Infolgedessen sind auch die in einer Nachschrift[4] zu meiner ersten Abhandlung ausgesprochenen

---

[1] Vorgelegt der königl. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Prag am 14. April 1899.

[2] *Z. anorg. Chem.* **12** (1896), 89.

[3] E. Mulder u. J. Haringa, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **15**, 1. 236.

[4] *Z. anorg. Chem.* **12**, 180.

Vermutungen (namentlich die dort diskutierte Formel $Ag_{14}N_2O_{21}$) als weniger einfache und der Analyse weniger genügende erst in zweiter Reihe in Betracht zu fassen.

Die obengenannten Autoren haben nun durch Elektrolyse einer Lösung, welche 200 g Silbernitrat auf 1000 ccm Wasser enthielt (unter Benutzung von Platinelektroden) an der Anode eine krystallinische Substanz erhalten, welche immer dieselbe empirische Zusammensetzung zeigte, nämlich Ag_7NO_{11}. In ihrer ersten Arbeit haben die Verfasser diese Zusammensetzung im Sinne einer der folgenden Formeln gedeutet:

$$AgNO_3.3Ag_2O.5O$$
$$AgNO_3.2Ag_3O_4,$$
$$AgNO_5.3Ag_2O_2.$$

Die erste dieser Formeln gewinnt durch meine erste Arbeit insofern an Wahrscheinlichkeit, als der Komplex $AgNO_3.3Ag_2O$ nach dem ersten Zersetzungsstadium der Substanz durch Erwärmen zurückbleibt:

	Analyse:	Theorie für $AgNO_3.3Ag_2O$:
Silber total	86.52 %	87.28 %
Silber als $AgNO_3$	12.61 „	12.49 „

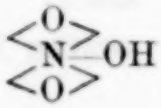
Nach dem Auslaugen des Rückstandes $AgNO_3.3Ag_2O$ durch heifses Wasser mufs also blofses Silberoxyd zurückbleiben, was der Versuch bestätigte:

	Analyse:	Theorie für Ag_2O:
Silber	93.16 %	93.07 %

In ihrer zweiten Arbeit fassen Mulder und Haringa die Verbindung als ein Peroxynitrat des Silbers von der Zusammensetzung

$$AgNO_5.3Ag_2O_2,$$

auf, so dafs die zugehörige Säure als Dioxysalpetersäure



betrachtet werden müfste. Zugleich finden die Verfasser, dafs von den fünf durch Erhitzen entweichenden Sauerstoffatomen zwei oder drei sich leichter abspalten als die noch zurückbleibenden drei oder zwei Sauerstoffatome, auf welche Erscheinung ich am

Schlusse meiner ersten Mitteilung[1] ausdrücklich aufmerksam gemacht habe.

In dieser vorliegenden Mitteilung sollen weitere experimentelle Gründe dafür erbracht werden, dafs man in der Verbindung wirklich Sauerstoff von zweierlei Art der Bindung vorauszusetzen hat, indem bei dem ersten Zersetzungsstadium durch Temperaturerhöhung auf ungefähr 160° fünf Atome Sauerstoff entweichen, wogegen sich an der Reaktion mit Ammoniak blofs drei Atome Sauerstoff beteiligen.

Die Versuche zerfallen in:

1. Gasometrische Sauerstoffbestimmung.
2. Reaktion mit Ammoniak.
3. Langsame Zersetzung der Substanz bei höheren Temperaturen.

1. Gasometrische Sauerstoffbestimmung.

Diese Bestimmung geschah in derselben Weise, wie sie schon in der ersten Abhandlung beschrieben worden ist.[2] Zwei Analysen (vom Jahre 1895) gaben folgende Werte:

Substanz	Gasvolumen	Druck (red.)	Temperatur	Sauerstoff
g	ccm	cm	Grad	%
0.5452	34.25	74.24	16	8.19
0.8533	54.50	74.76	19	8.27

Im Mittel wurden also 8.23% Sauerstoff erhalten, indem die Theorie für fünf Atome Sauerstoffverlust 8.46% verlangt.

2. Die Reaktion mit Ammoniak.

Das Silbersuperoxyd löst sich in Ammoniak unter Stickstoffentwickelung. Die quantitative Zersetzung wurde in dem in der Fig. 1 veranschaulichten Apparate ausgeführt.

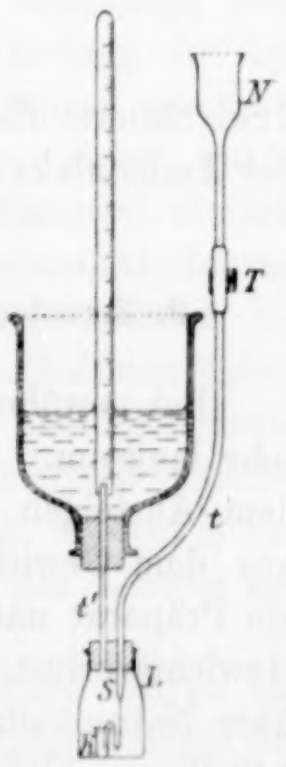


Fig. 1.

Die Substanz wird in dem Glasbecherchen *K* abgewogen und in das Fläschchen *L* hineingesetzt, dann wird der ganze Apparat montiert und mit Wasser gefüllt. Sodann wird aus dem Trichter *N* konz. Ammoniak durch langsames Offnen des Quetschhahnes *T* durch die Glasröhre *t*, welche an ihrem unteren Ende kapillar ausgezogen

[1] l. c. S. 97. [2] l. c. S. 94.

und syphonartig (*S*) umgebogen ist, in das Becherchen hineingelassen. Der sich entwickelnde Stickstoff gelangt durch die Röhre *t'* in die Gasmefsröhre. Dafs er keine Partikelchen der Substanz mitreifsen kann, wird durch ein feines Platindrahtnetz in der Röhre *t'* verhindert. Zum Schlufs der Zersetzung umgiebt man das Fläschchen *L* mit warmem Wasser. Alsdann wird die Röhre mit Stickstoff in ein Gefäfs mit sehr verdünnter Schwefelsäure übertragen und mit dieser geschüttelt, um ganz sicher das eventuell vorhandene Ammoniak zu entfernen, und dann nach Temperaturausgleich die Messung des Gases in ganz üblicher Weise vorgenommen. Drei ausgeführte Versuche gaben folgende Werte:

Substanz	Gasvolumen	Druck (red.)	Temperatur	Stickstoff
g	ccm	cm	Grad	%
0.6697	16.25	74.90	16.2	2.78
0.6735	16.70	73.95	16.0	2.81
0.6688	16.60	73.72	14.8	2.80

Das Mittel dieser drei übereinstimmenden Versuche ist 2.80% Stickstoff. Da in der Molekel Ag_7NO_{11} ein Stickstoffatom 1.48% ausmacht, so ist es ersichtlich, dafs 2 Atome Stickstoff oder 2 Mol. Ammoniak der Oxydation unterliegen. Das verlangt jedoch nach der Gleichung

$$2NH_3, 3O \parallel N_2, 3H_2O$$

drei Sauerstoffatome. Es beteiligen sich somit an der Oxydation des Ammoniaks aus der Superoxydmolekel drei Sauerstoffatome.

3. Zersetzung des Superoxyds in höheren Temperaturen.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich das Silbersuperoxyd sehr langsam. Den Grad der Zersetzung kann man am besten aus dem Ansteigen des Silbergehaltes beurteilen, oder noch einfacher aus dem Gewichtsverlust der Substanz ermitteln. So erlitt z. B. ein Präparat nach zweimonatlichem Verweilen an freier Luft 0.27% Gewichtsverlust. Bei einem anderen Präparat, das im Exsiccator über Natronkalk aufbewahrt wurde, betrug der Gewichtsverlust in 140 Tagen blofs 0.17%.

Schneller geht die Zersetzung im Vakuum vor sich. Es wurde ein wenig Silbersuperoxyd in das barometrische Vakuum gebracht

und von Zeit zu Zeit die Druckverminderung gegen ein daneben aufgestelltes Barometer beobachtet.

Zeit	Druckdepression	Zeit	Druckdepression
5 Stdn.	1.93 cm	21 Tage	3.31 cm
40 „	2.09 „	½ Jahr	5.80 „

Mulder und Haringa haben angegeben, dafs die Zersetzung schon bei 50° ziemlich merklich ist, dafs sie jedoch bei 90—100° schnell vor sich geht.

Diese Zersetzung verfolgte ich nun gemeinschaftlich mit meinem Kollegen Dr. V. Novák quantitativ. Da zu diesem Zwecke ziemlich viel Material nötig war, soll hier die Arbeitsweise, welche wir nach mehrjähriger Erfahrung als zweckmäfsigste fanden, kurz angedeutet werden.

Als Elektrolyt diente eine 15%ige Lösung von reinstem Silbernitrat, mit einer Spur Salpetersäure angesäuert. Die vorteilhafteste Temperatur für die Elektrolyse ist 18—20°. In den heifsen Sommertagen, wo die Temperatur des Elektrolyts bis zu 27° anstieg, bildete sich nur wenig Superoxyd an den Anoden. Aufserdem waren die gebildeten Krystalle nur ganz klein und trennten sich leicht von der Anode. Dies steht im Einklang mit der Angabe von F. W. Küster und H. Steinwehr,[1] nach welcher sich bei 55—60° aus einer (mit wenig Alkohol versetzten) Lösung von Silbernitrat überhaupt kein Superoxyd bei der Elektrolyse abscheidet. Die Lösung in den Voltametern wurde immer nach 2½stündiger Elektrolyse erneuert, was nach weiteren 2½ Stunden wiederholt wurde. Sonst wurde wie bei der ersten Arbeit verfahren. Als Voltameter dienten Platintiegel von 25—30 ccm Inhalt; die Stromintensität betrug 0.079—0.086 Amp., die Stromdichte an der Kathode 0.0015 bis 0.0038 Amp./qcm. Es wurde mit 3 hinter einander geschalteten Voltametern gearbeitet, und als Stromquelle wurden 3 Daniellelemente benutzt. Sobald sich 3.2% Salpetersäure im Elektrolyten gebildet hatten, fängt das gebildete Superoxyd sich zu lösen an, was bei einem Gehalt von 4% Salpetersäure durch Braunfärbung der Lösung gekennzeichnet wird.

Das über Natronkalk getrocknete Silbersuperoxyd wurde (in Mengen von 0.3—0.5 g) in kleinen Schiffchen aus Nickelblech auf die gewünschte Temperatur derartig erwärmt, dafs sich die Schiffchen

[1] Küster u. Steinwehr, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4**, 451.

in einer horizontalen Röhre befanden, welche vermittelst eines Dampfmantels mit den Dämpfen einer konstant siedenden Flüssigkeit umgeben war. Die Temperatur wurde durch ein Thermometer, dessen Kugel sich in der inneren Röhre befand, gemessen. In bestimmten Zeitintervallen wurde je ein Nickelschiffchen herausgenommen und gewogen.

Die Zahlen bedeuten den Rückstand in Prozenten, auf 100% ursprüngliche Substanz berechnet. Die Differenz gegen 100% bedeutet natürlich den Gewichtsverlust (Sauerstoffverlust).

I. Im Dampfe von Äthylalkohol (Temp. des Bades 77.9—78.1°).

Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:	Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:
0 Stdn.	100.00 %	16 Stdn.	98.44 %
2 „	99.73 „	24 „	97.60 „
4 „	99.34 „	48 „	96.97 „
8 „	99.34 „	74 „	96.97 „

II. Im Dampfe des Wassers (Temp. des Bades 98.6—99.2°).

Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge: I.	Gewichtsmenge: II.	Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:	Gewichtsmenge:
0 Stdn.	100.00 %	100.00 %	24 Stdn.	94.45 %	94.55 %
1 „	98.40 „	98.43 „	48 „	—	93.95 „
2 „	97.22 „	97.21 „	98 „	92.93 „	92.90 „
4 „	96.83 „	96.82 „	181 „	92.38 „	92.40 „
8 „	96.39 „	96.35 „			

III. Im Dampfe des Toluols (Temp. des Bades 109.8—110.0°).

Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:	Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:
0.0 Stdn.	100.00 %	8.0 Stdn.	94.36 %
0.5 „	97.23 „	10.0 „	93.97 „
1.0 „	96.49 „	15.0 „	93.32 „
2.0 „	96.32 „	20.0 „	92.79 „
4.0 „	95.57 „	25.0 „	92.56 „
6.0 „	94.89 „	32.0 „	92.26 „

IV. Im Dampfe des Amylalkohols (Temp. des Bades 118.9—120.0°).

Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:	Erhitzungsdauer:	Gewichtsmenge:
0.0 Stdn.	100.00 %	4.0 Stdn.	93.30 %
0.5 „	96.06 „	8.0 „	92.13 „
1.0 „	95.33 „	16.0 „	91.83 „
2.0 „	94.38 „	—	—

Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, dafs die Zersetzung, resp. die Sauerstoffabgabe der Substanz nicht fortschreitet, wenn man die erwärmte Substanz auf gewöhnliche Temperatur rasch abkühlt. Das am Ende der Erhitzung erreichte Gewicht blieb dann immer unverändert; wurde jedoch nach einiger Zeit der Rückstand wieder der erhöhten Temperatur ausgesetzt, so ergab sich ein Fortschreiten des Gewichtsverlustes, als hätte keine Unterbrechung der Erwärmung stattgefunden.

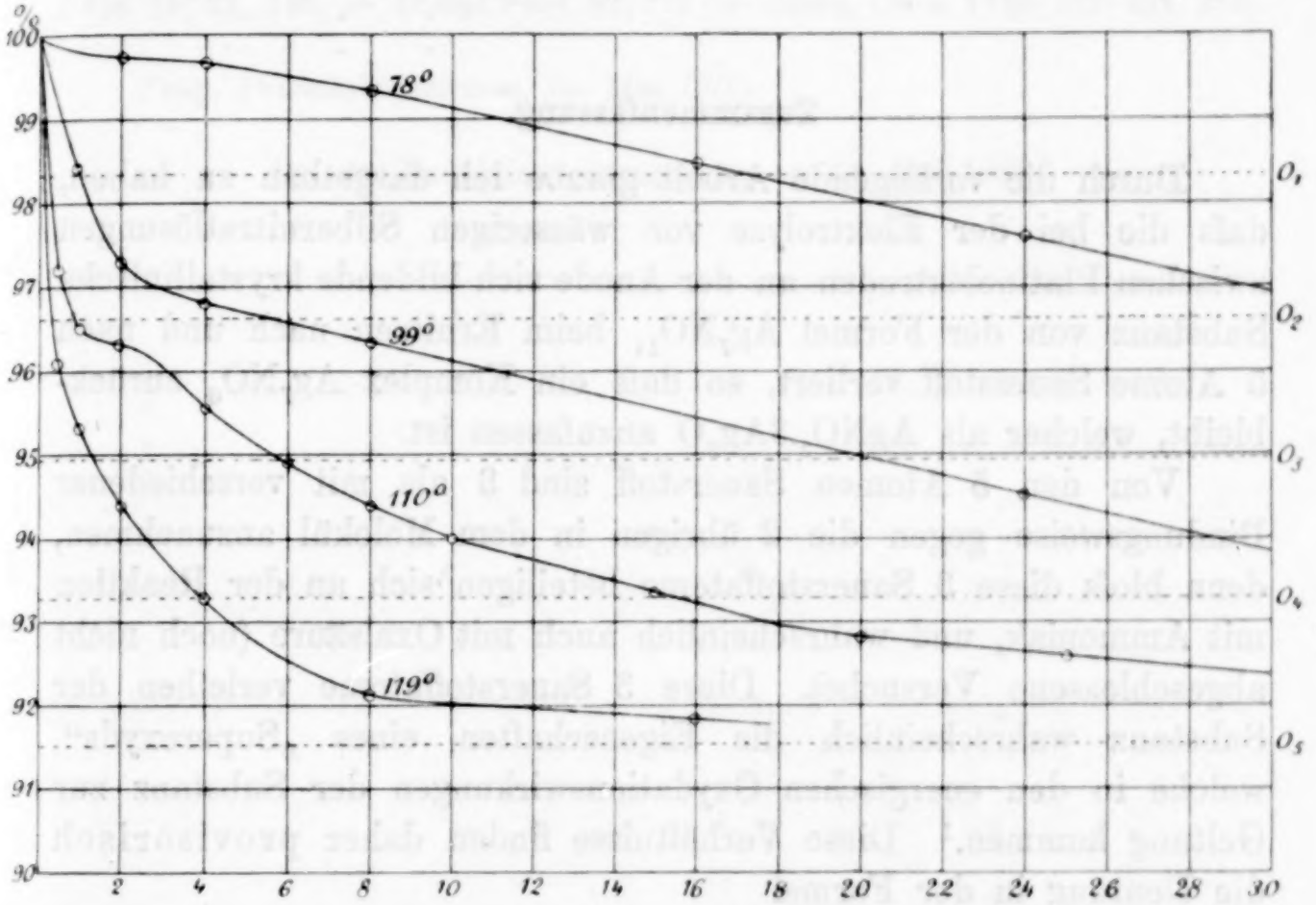


Fig. 2.

Die Resultate der Versuche sind in Fig. 2 graphisch dargestellt, indem die in Stunden ausgedrückte Zeit als Abscisse, die zurückbleibende Gewichtsmenge als Ordinate eingetragen wurde. Die punktierten, mit der Abscissenaxe parallelen Geraden geben der Reihe nach diejenigen Gewichtsmengen an, welche einem Verlust von 1—5 Atomen Sauerstoff entsprechen:

Sauerstoffverlust:	Gewichtsmenge:	Gewichtsverlust:
O_1	98.31 %	1.69 %
O_2	96.62 „	3.38 „
O_3	94.92 „	5.08 „
O_4	93.23 „	6.77 „
O_5	91.54 „	8.46 „

Wie aus dem Diagramm, welches in der Richtung der Zeitaxe verkürzt ist, ersichtlich ist, nähern sich alle dargestellten Kurven asymptotisch der geraden Linie, welche den Verlust von 5 Atomen Sauerstoff bedeutet. Sehr interessant ist die Dissoziation bei 110°. Nach einem Verlust von 2 Atomen Sauerstoff nimmt die Geschwindigkeit der Zersetzung auffällig ab, um erst wieder nach 3stündigem Erhitzen einen den übrigen Zersetzungsverhältnissen analogen Verlauf zu erhalten.

Zusammenfassung.

Durch die vorliegende Arbeit glaube ich dargethan zu haben, dafs die bei der Elektrolyse von wässerigen Silbernitratlösungen zwischen Platinelektroden an der Anode sich bildende krystallinische Substanz von der Formel Ag_7NO_{11} beim Erhitzen nach und nach 5 Atome Sauerstoff verliert, so dafs ein Komplex Ag_7NO_6 zurückbleibt, welcher als $AgNO_3.3Ag_2O$ anzufassen ist.

Von den 5 Atomen Sauerstoff sind 3 als mit verschiedener Bindungsweise gegen die 2 übrigen in dem Molekül anzunehmen, denn blofs diese 3 Sauerstoffatome beteiligen sich an der Reaktion mit Ammoniak, und wahrscheinlich auch mit Oxalsäure (noch nicht abgeschlossene Versuche). Diese 3 Sauerstoffatome verleihen der Substanz wahrscheinlich die Eigenschaften eines „Superoxyds", welche in den energischen Oxydationswirkungen der Substanz zur Geltung kommen.[1] Diese Verhältnisse finden daher provisorisch die Deutung in der Formel

$$AgNO_3.3Ag_2O_2.2O.$$

Da nun die elektrolytische Bildung des wahren Silbersuperoxyds Ag_2O_2 in Zweifel zu ziehen ist (bei der Elektrolyse der Silbernitratlösungen zwischen Silberelektroden bildet sich an der Anode ein grauer oder brauner Uberzug, der wahrscheinlich nicht die Zusammensetzung Ag_2O_2 besitzt) und da auch die übrigen in der Litteratur sich findenden Angaben über die Bildung von Silbersuper-

[1] Das „Silbersuperoxyd" bringt trockenes Schwefelwasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Entzündung, ähnlich wie andere Metallsuperoxyde dies thun, z. B. das Bleisuperoxyd (L. Vanino u. O. Hauser, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 625) oder das Thalliumsuperoxyd (Carstanjen, *Journ. prakt. Chem.* **102**, 77).

oxyd Ag_2O_2 nicht von gänzlich überzeugendem Charakter sind,[1] so wäre es sehr erwünscht, alle Angaben über das Silbersuperoxyd überhaupt zu revidieren, resp. durch neue Versuche zu kontrollieren.

---

[1] Nach Schönbein entsteht das Silbersuperoxyd durch Einwirkung von Ozon auf Silber (*Journ. prakt. Chem.* **41**, 321; A. Volta, *Gazz. chim.* **9**, 521. — Vgl. auch: *Jahrb. Chem.* **1879**, 192). — Berthelot hat ein Superoxyd von der Formel Ag_4O_3 beschrieben (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, 135. — *Ann. Chim. u. Phys.* [5] **21**, 146. — *Compt. rend.* **92**, 572. — *Jahrb. Chem.* **1880**, 137. 251. 259).

Prag, Privatlaboratorium, im Mai 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1900.

Referate.

Allgemeines.

Verflüssigung von Gasgemischen, von F. Caubet. (*Compt. rend.* **130,** 167—169.)

Verflüssigung der Gasgemische von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, von F. Caubet. (*Compt. rend.* **130,** 828—829.)

Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen, von L. Ferretto. (*Gazz. chim.* **30,** I, 296—302.)

Der Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten, von E. H. Loomis. (*Zeitschr. phys. Chem.* **32,** 578—606.)

Chemische Reaktionen in Lösung; Dampfspannung des Lösungsmittels, von A. Ponsot. (*Compt. rend.* **130,** 782—785.)

Über die Schnelligkeit des Angriffs der Säuren in organischen Lösungsmitteln, von M. Geiger. (*Gazz. chim.* **30,** I, 225—233.)

Die einbasischen anorganischen Säuren verhalten sich in methylalkoholischer Lösung wie schwache Säuren und greifen in äquimolekularer Konzentration Karbonate (Marmor) mit derselben Geschwindigkeit an, was mit der von Carrara beobachteten Thatsache, dafs diese Säuren in Methylalkohol fast die gleiche molekulare Leitfähigkeit zeigen, übereinstimmt. Schwefelsäure, sowie mehrere organische Säuren zeigen in Methylalkohol keine Einwirkung auf Karbonate. Magnesium und Zink werden in organischen Lösungsmitteln von Säuren sehr energisch angegriffen, doch soll der Reaktionsmechanismus ein verwickelter sein. *Schaum.*

Begrenzte chemische Reaktionen in homogenen Systemen. Gesetz der Moduln, von A. Ponsot. (*Compt. rend.* **130,** 829—832.)

Beziehungen der elektrolytischen Leitfähigkeit zur inneren Reibung in Salzlösungen, von P. Massoulier. (*Compt. rend.* **130,** 773—775.)

Die Ionisation verdünnter Lösungen beim Gefrierpunkte, von W. C. D. Whetham. (*Proc. Royal Soc. London* **66,** 192—203.)

Die aus den Leitfähigkeiten abgeleiteten Ionisationskoëffizienten sind nachstehend zusammengestellt:

m	KCl	$\frac{1}{2}BaCl_2$	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	$\frac{1}{2}CuSO_4$	$KMnO_4$	$\frac{1}{3}K_3Fe(CN)_6$	$\frac{1}{2}K_2Cr_2O_7$
0.000 01	1.000	1.000	—	0.998	1.000	0.998	0.991
0.000 02	1.000	1.000	—	0.993	1.000	0.996	0.980
0.000 05	1.000	0.998	0.880	0.981	1.000	0.991	0.952
0.000 1	0.999	0.995	0.944	0.967	1.000	0.985	0.929
0.000 2	0.998	0.990	0.984	0.947	0.999	0.977	0.902
0.000 5	0.996	0.980	1.000	0.908	0.998	0.961	0.880
0.001	0.992	0.969	0.992	0.863	0.993	0.944	0.870
0.002	0.987	0.953	0.974	0.807	0.986	0.919	0.864
0.005	0.976	0.925	0.931	0.717	0.971	0.876	0.863
0.01	0.962	0.896	0.883	0.638	0.955	0.834	0.858
0.015	0.952	0.876	0.851	0.591	0.944	—	0.853
0.02	0.944	0.860	0.825	0.557	0.934	—	0.847
0.03	0.932	0.833	0.784	0.509	—	—	—

Ein Vergleich dieser Zahlen ist sehr interessant. Bei der Schwefelsäure sind die Zahlen für die gröfsten Verdünnungen sichtlich entstellt, jedoch liefs sich nicht ermitteln, wodurch. Der Referent hält übrigens die Grundlagen der Berechnung zum Teil für sehr fragwürdig.

F. W. Küster.

Anorganische Chemie.

Über die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren, von H. von Oettingen. (*Zeitschr. phys. Chem.* **33**, 1—38.)

Die Geschwindigkeit, mit welcher angesäuerte Thiosulfatlösungen sich zersetzen, ist nur abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, nicht vom Anion der zugesetzten Säure. *F. W. Küster.*

Explosion eines Acetylengasometers infolge Bildung von Acetylenkupfer, von E. Pollacci. (*L'Orosi* **32**, 397—401.)

Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat, von D. J. Hissink. (*Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 537—563.)

Bücherschau.

Die moderne Chemie, eine Schilderung der chemischen Grofsindustrie, von Wilhelm Bersch. 952 Seiten mit 34 Kartonvollbildern, 28 Vollbildern und 668 Abbildungen im Text. (Wien, Hartleben's Verlag, 1900. Preis 15 Mark.)

Das Werk, auf das schon beim Erscheinen der ersten Lieferung hingewiesen worden ist,[1] liegt jetzt vollständig vor. Die nachfolgenden Lieferungen haben gehalten, was die erste versprach, in Bezug auf die gröfstenteils trefflichen Abbildungen wurde sogar noch ganz wesentlich mehr geboten, als anfangs in Aussicht genommen war.

F. W. Küster.

Lehrbuch der anorganischen Chemie und Mineralogie für Mittelschulen, von Kurt E. Harz. 314 Seiten mit 59 Abbildungen im Text und einer Spektraltafel. (Erlangen, Palm und Enke, 1899. Preis geb. 3.60 Mark.)

Dafs er zu den zahllosen Lehrbüchern der Chemie ein neues hinzufügt, begründet der Verfasser in der Vorrede mit dem Hinweis auf den Mangel eines Buches, das den Anforderungen gerecht wird, die heutzutage an ein Lehrbuch der Chemie für Schüler der Mittelschulen gestellt werden. Man sollte hiernach erwarten, dafs sich das Buch von den vielen, ähnlichen Zwecken dienenden, wesentlich unterschiede. Das ist jedoch nicht der Fall, es bringt in üblicher Behandlung den üblichen Stoff. Die Errungenschaften der modernen Wissenschaft hat der Autor trotz ihres hervorragenden didaktischen Wertes unberücksichtigt gelassen, obwohl er angiebt, die neueren Forschungen hätten Berücksichtigung gefunden. Als Illustration hierzu möge noch die Angabe dienen, dafs die Atomgewichte von Wasserstoff zu Sauerstoff durch das Zahlenverhältnis 1 : 15.96 seligen Angedenkens widergegeben sind. Die in der Vorrede ebenfalls besonders

[1] *Z. anorg. Chem.* **21**, 168.

hervorgehobene exakte Nomenklatur ist stellenweise nicht ganz glücklich. Warum z. B. wird mit Namen wie Diarsenpentoxyd für As_2O_5, Distickstoffmonoxyd für N_2O u. s. w. (S. 26) von dem allgemein Eingebürgerten und Unzweideutigen abgewichen? Die Definitionen sind vielfach nicht so ausgefallen, wie sie ein Schulbuch bringen sollte. Man lese z. B. auf Seite 34: „Säuren sind Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist; letztere Verbindungen heissen Salze.“ Abgesehen davon, dafs der ganze Satz verunglückt ist, ist nach dieser Definition auch das Ammoniak eine Säure, was man ja zwar in gewissem Sinne auch sagen kann, was der Autor aber gewifs an dieser Stelle nicht sagen wollte. Die ganzen schwerfälligen Definitionen für Salz, Säure, Base zeigen so recht schlagend die Unbehilflichkeit der alten Ausdrucksweise im Vergleich zu der neueren. *F. W. Küster.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundrifs der Mineralogie, von J. Lorscheid, vierzehnte Auflage von F. Lehmann. 342 Seiten mit 221 Fig. im Text und einer Spektraltafel. (Freiberg i. B., Herder'sche Buchhandlung, 1899. Preis 3.50, geb. 4 Mark.)

Das Buch ist, wie das vorher besprochene, ein Schulbuch von fast demselben Umfange. Es unterscheidet sich von jenem jedoch vorteilhaft dadurch, dafs es wenigstens einen kleinen Versuch macht, die neueren Errungenschaften der Wissenschaft für den Unterricht zu verwerten, wenn auch lange nicht in dem Mafse, wie es wünschenswert erscheint. Auf 21 Seiten wird ein kurzer Abrifs der allgemeinen Chemie gebracht. Didaktisch wäre es wohl richtiger gewesen, den beschreibenden Teil des Buches etwas mehr einzuschränken und dafür dem allgemeinen Teil eine gröfsere Ausdehnung zu geben, jedoch so, dafs er nicht einen besonderen Teil des Buches bildete, sondern vielmehr in das Ganze hineingearbeitet wurde. Die für ein Lehrbuch so wichtige Forderung einer einheitlichen, streng durchgeführten Nomenklatur ist auch hier nicht genügend erfüllt (cf. die Stickstoffsauerstoffverbindungen u. a.). Das Atomgewicht Sauerstoff = 15.96 ist und bleibt unausrottbar, es „aus rein praktischen Erwägungen vorläufig“ beizubehalten ist ein Unding, denn es ist falsch. Die Angabe (S. 288), dafs Versuche, den Dissoziationsgrad des Wassers zu bestimmen, noch keine übereinstimmenden Ergebnisse geliefert haben, ist irrtümlich. *F. W. Küster.*

Aufgaben aus der Chemie und physikalischen Chemie. Zum Gebrauch für die oberen Klassen höherer Schulen sowie zum Selbstunterricht von P. Bräuer. Nebst Auflösungen. 69 Seiten. (Leipzig, B. G. Teubner. Preis kart. 1.40 Mark.)

Auch dieses Buch ist, wie die beiden vorhergehenden, von einem Lehrer für den Schulunterricht geschrieben. Aber während man die beiden oben besprochenen Bücher mit mehr oder weniger grofsem Bedauern über

die unglückliche, unzeitgemäfse Behandlung des Stoffes aus der Hand legt, so tritt uns hier ein Büchlein entgegen, das den ausgesprochenen Zweck verfolgt, zu zeigen, dafs einige der wichtigsten Gebiete der neueren allgemeinen Chemie für den Elementarunterricht gewonnen werden können. Die Rechenaufgaben behandeln deshalb vorwiegend Gegenstände wie die Regel von Avogadro, die Gesetze von Faraday und Joule, die Anfangsgründe der Thermochemie u. s. w. Der Schüler lernt so die Überlegenheit der Ionentheorie über die alte Darstellungsweise an der Hand zahlenmäfsiger Behandlung frühzeitig kennen. Das Buch dürfte übrigens nicht nur als Schulbuch seinem Zwecke voll und ganz entsprechen, sondern es ist auch im Unterricht der Universitäten und sonstigen Hochschulen mit Vorteil zu gebrauchen. *F. W. Küster.*

Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie, von Kurt Arndt. 32 Seiten. (Berlin, Mayer und Müller, 1900. Preis kart. 0.80 Mark.)

Das Büchlein giebt in 88 Sätzen den wesentlichsten Inhalt der allgemeinen Chemie wieder. Sein Zweck ist wohl kaum der, in die Lehren des behandelten Gebietes einzuführen, sondern vielmehr der, demjenigen, der sich mit diesen Lehren auf anderem Wege bekannt gemacht hat, das Gelernte nochmals in gedrängter Form vor Augen zu führen — eine Hilfe in den letzten Examensnöten zu sein. Wer Verlangen nach solchen Hilfsmitteln empfindet und glaubt, seinen Examinator mit dem hier Gebotenen befriedigen zu können, mag immerhin das Büchelchen benutzen, denn das, was es bietet, ist ja zwar wenig, aber es ist korrekt.

F. W. Küster.

Elektrometallurgie und Galvanotechnik. Ein Hand- und Nachschlagebuch für die Gewinnung und Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege, von Franz Peters. In vier Bänden. Erster Band: **Die Halb- und Leichtmetalle**, 261 Seiten mit 72 Abbildungen. Zweiter Band: **Kupfer,** 292 Seiten mit 119 Abbildungen. Dritter Band: **Edelmetalle**, 208 Seiten mit 59 Abbildungen. Vierter Band: **Zink, Blei, Nickel und Kobalt,** 240 Seiten mit 33 Abbildungen. (Wien, Hartleben's Verlag, 1900. Preis für jeden Band 3 Mark.)

Der bekannte Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, mit vorliegendem Werke nicht ein Lehrbuch der brauchbaren und wirklich angewendeten Methoden der Gewinnung und Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege zu schaffen, er bietet vielmehr grundsätzlich alles, was in der Litteratur des Gegenstandes zu finden ist, also auch das von vornherein Unmögliche und das nicht Bewährte. Das ist sehr nützlich, denn in dem Wust des Unbrauchbaren und des nicht Gebrauchten findet sich einmal doch mancher gute Gedanke, der weiteren Ausbaues wert ist, dann aber wird es den unzähligen „Erfindern“ gerade auf diesem Gebiete verhältnismäfsig bequem gemacht, sich zu überzeugen, dafs ihre Erfindungen fast immer schon einmal, oft aber auch schon mehrmals von anderen ge-

macht worden sind. Es wäre gar nicht übel, wenn wir auch in den anderen Gebieten unserer Wissenschaft solche Nachschlagebücher vorbeigelungener Versuche besäfsen. Wie viel könnte man daraus lernen, wie viel Arbeit und Ärger würde dadurch erspart werden!

F. W. Küster.

Chemisches Hilfsbuch. Atomgewichte und deren Multipla, Umrechnungsfaktoren und mafsanalytische Konstanten von Jovan P. Panaotović. 69 Seiten. (Berlin 1900, Ferd. Dümmler. Preis geb. 2 Mark.)

Die erste Tabelle enthält die ein- bis zehnfachen Atomgewichte der Elemente, Sauerstoff gleich 16 als Grundlage. Der Verfasser hat übersehen, dafs beim Bilden der Multipla auch die Unsicherheiten mit multipliziert werden, dafs also z. B. das Zehnfache von Al = 27.1 nicht 271.0, sondern 271 ist. Der Mangel an Zahlenkritik tritt aber noch viel mehr in der zweiten Tabelle (Berechnung der Analysen) hervor, wo von allen Faktoren fünf (!) Stellen hinter dem Komma wiedergegeben werden. Wie verkehrt das ist, geht aus Angaben hervor, die in dem Büchlein selbst zu finden sind. So berechnet der Autor auf S. 31 als Umrechnungsfaktor für Dextrose aus gefundenem Kohlendioxyd 2.04654, in einer Anmerkung aber sagt er, richtiger wäre es, den Faktor 2.15425 zu benutzen, weil nur etwa (!) 95 % der Dextrose zu Alkohol und Kohlensäure vergären. Also fünf Dezimalen, wo schon die erste unsicher, resp. falsch ist! Auf Grund solcher „Anleitungen“ werden dann eben auch z. B. Verfälschungen von Milch durch Wasser auf zwei Stellen nach dem Komma berechnet, wo die zweite Stelle vor dem Komma schon unsicher ist. Und welch eine Zeitvergeudung ist es, mit einer sechsstelligen Zahl zu multiplizieren, wo eine zweistellige ausreicht! Wer wird sich überhaupt fünf- resp. sechsstelliger Faktoren bedienen, wo die logarithmische Rechnung so ungleich rascher zum Ziele führt? Das „Hilfsbuch“ enthält vieles, was wohl kaum jemals gebraucht wird, dafür fehlt aber vieles, was man nicht gern missen wird, z. B. Gewichte häufig gebrauchter Molekeln, Atomgruppen und Äquivalente, Gasreduktionstabellen u. s. w.

F. W. Küster.

Mikrochemische Technik, von H. Behrens. 68 Seiten. (Hamburg, Leop. Voss, 1900.)

Der Verfasser des vorliegenden Büchleins hat zwar schon in seinen früher erschienenen Werken über die mikrochemische Analyse [1] vielfach Mitteilungen über die Technik der Mikrochemie gemacht, jedoch hat diese gerade in den letzten Jahren in der Hand des Verfassers so gewaltige Fortschritte gemacht, dafs es durchaus wünschenswert erschien, diesen Fortschritten der Technik in einem besonderen Werke Rechnung zu tragen, das somit als notwendige und erwünschte Ergänzung zu den früheren

[1] *Z. anorg. Chem.* **14**, 461 und **22**, 473.

Veröffentlichungen des Autors zu begrüfsen ist. Einer besonderen Empfehlung bedarf das Büchlein natürlich nicht, da ja sein Verfasser als erste Autorität auf dem behandelten Gebiete zur Genüge bekannt ist.

F. W. Küster.

Die chemische Untersuchung der Grubenwetter. Kurzgefafste Anleitung zur Ausführung von Wetteranalysen nach einfachen Methoden. Zum Gebrauch für Bergingenieure, von Otto Brunck. 90 Seiten mit 20 Abbildungen im Text. (Freiberg i. S., Craz und Gerlach, 1900. Preis geh. 3 Mark.)

Das vorliegende Werk ist nicht für Chemiker bestimmt, es enthält viemehr nur eine Auswahl derjenigen gasanalytischen Methoden, welche für den Bergingenieur von Wichtigkeit hinsichtlich der Untersuchung der Grubenwetter sind. Dementsprechend ist die Behandlung des Stoffes eine so ausführliche, dafs auch der Nichtchemiker nach den Angaben mit Sicherheit zu arbeiten vermag. *F. W. Küster.*

Wann endet das Zeitalter der Verbrennung? Vortrag, gehalten beim Allgemeinen Bergmannstage in Teplitz am 5. Sept. 1899, von Clemens Winkler. 16 Seiten. (Freiberg i. S., Craz und Gerlach, 1900. Preis 0.60 Mark.)

Der Verfasser glaubt, dafs der Kohlenvorrat der Erde noch Jahrhunderte lang ausreichen werde. Er warnt aber vor der allgemeinen Einführung der Leichenverbrennung, da hierdurch zum Schaden der Lebenden unverhältnismäfsig grofse Kohlenmengen für die Toten verwendet werden müfsten. *F. W. Küster.*

Die Entwickelung der Chemie im 19. Jahrhundert. Vortrag, gehalten im Humboldtverein zu Breslau zur Jahrhundertwende, von Felix B. Ahrens. 39 Seiten. (Stuttgart, Ferdinand Enke, 1900. Preis 1 Mark.)

Bei einem Versuche, in einem etwa eine Stunde währenden Vortrage die Entwickelung der Chemie während eines ganzen Jahrhunderts zur Darstellung zu bringen, kann über Andeutungen naturgemäfs nicht hinausgegangen werden. Ein solcher Vortrag wird leicht einem mehr oder weniger ausgeschmückten Inhaltsverzeichnis zu einem Buche über die Entwickelung der Chemie gleichen. *F. W. Küster.*

Beiträge zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums.

Von

Richard Jos. Meyer.

I.

Einleitung.

Die Verbindungen des einwertigen Thalliums haben bereits in den ersten Jahren nach der Entdeckung des Elementes durch Crookes und Lamy (1861) eine ziemlich gründliche Bearbeitung erfahren. Aufser den beiden Entdeckern haben sich besonders Willm und Werther um ihre Erforschung verdient gemacht und neben ihnen Böttger, Carstanjen, Hebberling, Strecker und Rammelsberg. Immerhin sind es nur wenige Namen, an die sich die Erforschung des interessanten Elementes knüpft. Die Litteraturangaben über diese Arbeiten finden sich in den umfassenden Handbüchern der anorganischen Chemie ziemlich vollständig gesammelt.

Eine allerdings nicht ganz vollständige und mit mancherlei Versehen und Druckfehlern behaftete Übersicht über die Thalliumlitteratur findet sich bei M. Doan: Index to the literature of Thallium. Washington 1899.[1]

Während nun die Oxydulverbindungen und ihre nahen Beziehungen zu den Verbindungen der Alkalimetalle nahezu erschöpfend erforscht sind, so dafs man von einem weiteren Studium derselben neue Aufschlüsse über den Charakter des einwertigen Thalliums kaum erwarten darf, sind im Gegensatz dazu die Angaben über das dreiwertige Thallium und seine Verbindungen durchaus spärlich und lückenhaft und bedürfen in vieler Beziehung der Ergänzung und Revision. Insbesondere gilt dies von den Halogenverbindungen, bezüglich deren die Litteratur eine Fülle unaufgeklärter Widersprüche aufweist. Aus dieser Erwägung heraus wurde die vorliegende

[1] Herausgegeben von der „Smithsonian Institution".

Arbeit unternommen. Sie verfolgt das Ziel, die vorhandenen Lücken auszufüllen, die früheren Angaben nachzuprüfen und den Charakter des dreiwertigen Thalliums in seinen Beziehungen zu anderen dreiwertigen Metallen mit möglichster Präzision festzulegen. Der vorliegende erste Teil beschäftigt sich im wesentlichen nur mit den Halogenverbindungen.

Vergleicht man das Verhalten der Verbindungen dreiwertiger Metalle — zunächst ohne Rücksicht auf ihre Stellung im periodischen System der Elemente — so treten als besonders charakteristisch für sie zwei Momente in den Vordergrund: einmal die Neigung zur Bildung komplexer Radikale und andererseits die ihrer Natur nach entgegengesetzte Neigung ihrer Salze zur hydrolytischen Spaltung.

Beide Tendenzen, sowohl die „assoziierende", als auch die „dissoziierende", liegen in derselben Ursache begründet, nämlich in der schwachen Basizität der Oxyde vom Typus R_2O_3.

Bei den Thalliumsalzen herrscht die Neigung zur Hydrolyse entschieden vor. Dafs eine verdünnte Lösung von Thalliumchlorid sich unter Abscheidung von Oxyd zersetzt, hebt schon WERTHER[1] hervor, der das Monohydrat $TlCl_3.H_2O$ zuerst kennen gelehrt hat. Viel energischer noch wirkt das Wasser auf das Sulfat und Nitrat.

Diese Salze zerfallen schon in der Kälte mit der geringsten Menge Wasser total und sind in Lösung nur bei Gegenwart eines Überschusses ihrer Säure beständig. Die Verhältnisse liegen hier also ebenso wie bei den entsprechenden Salzen des Goldes. Über die Befähigung der Thalliumoxydverbindungen zur Komplexbildung ist dagegen bisher nichts bekannt, abgesehen von der Beobachtung STRECKER's,[2] dafs mit Weinsäure versetzte Lösungen des Oxyds durch Alkali nicht mehr fällbar sind. Ob das von demselben Autor dargestellte Thalliammoniumoxalat komplexen Charakter besitzt und sich in seinem Verhalten den entsprechenden, von A. ROSENHEIM eingehend untersuchten Alkalidoppeloxalaten der anderen Sesquioxyde anschliefst, ist zum mindesten sehr wahrscheinlich. Die Schwerlöslichkeit in Wasser und die Beständigkeit dieser Verbindung scheint für diese Annahme zu sprechen. — Die im experimentellen

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* **91** (1864), 385.

[2] *Lieb. Ann.* **135** (1865), 207.

Teile dieser Arbeit mitgeteilten Resultate liefern für das Bestehen von Komplexen bei den Thalliumhalogeniden keine sicheren Anhaltspunkte, immerhin aber ergiebt sich aus ihnen eine so weitgehende Analogie mit den entsprechenden Goldverbindungen, dafs der Gedanke an eine Konstitutionsähnlichkeit der Thalli- und der Aurisalze bis zu einem gewissen Grade nicht von der Hand zu weisen ist. Die zweifellos bei weitem geringere Neigung der Thallisalze zur Komplexbildung kann nicht verwunderlich erscheinen; sie erklärt, sich aus dem relativ basischeren Charakter des Tl_2O_3 gegenüber dem des Au_2O_3.[1]

In folgendem gebe ich eine theoretische Eröterung der erhaltenen Resultate, wobei auf die Hervorhebung der Beziehungen zwischen dreiwertigem Thallium und dreiwertigem Golde besonderer Wert gelegt werden soll.

Es wurde gefunden, dafs salzsaure Lösungen von $TlCl_3$ eine Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure enthalten, die sich beim Verdunsten der Lösung in krystallisiertem Zustande ausscheidet und ihrer Zusammensetzung

$$HTlCl_4 . 3H_2O$$

nach der Goldchloridchlorwasserstoffsäure

$$HAuCl_4 . 3H_2O$$

vollkommen entspricht und sich nur durch gröfsere Zersetzlichkeit von dieser unterscheidet. In trockener Atmosphäre ist sie zwar lange Zeit beständig, an der Luft giebt sie jedoch bald Salzsäure und Wasser ab und wird dabei unter Chlorabgabe reduziert. Eine Salzbildung in demselben Sinne wie bei der Goldchloridchlorwasserstoffsäure findet bei der Neutralisation der Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure nicht statt, d. h. es bilden sich nicht komplexe Salze der Form $RTlCl_4$, sondern stets solche der Zusammensetzung:

$$R_2TlCl_5 = TlCl_3 . 2\,RCl.$$

Doppelsalze vom Typus der Alkaligoldchloride sind überhaupt nicht zu erhalten.[2] Die Neutralisation der Thalliumchloridchlorwasser-

[1] In welcher Weise die Komplexbildung von den relativen Affinitätsdifferenzen der ein „Mischsalz“ konstituierenden Bestandteile abhängt, hat A. Rosenheim erörtert. Vgl. *Z. anorg. Chem.* **20**, 317 ff.

[2] Dafs solche im Gegensatz zu $TlCl_3$ bei $TlBr_3$ und TlJ_3 existieren, siehe weiter unten.

stoffsäure mit Kalilauge vollzieht sich demnach im Sinne der Gleichung:

$$2HTlCl_4 + 2KOH = TlCl_3.2KCl + TlCl_3 + 2H_2O.$$

Es ist dies nur denkbar, wenn die Verbindung $TlCl_3.HCl$ in Lösung in $TlCl_3$ und HCl gespalten ist.

Das salzsäurefreie Thalliumchlorid ist bisher nur in der Form des Monohydrats bekannt. Man erhält jedoch beim Einhalten gewisser Bedingungen durch Verdunstung wässeriger Lösungen des Chlorids zunächst ein Tetrahydrat $TlCl_3.4H_2O$, welches mit grofser Leichtigkeit im Exsiccator oder noch schneller bei 50° drei Moleküle Wasser abgiebt und in das stabile Monohydrat übergeht. Letzteres kann überhaupt nicht weiter entwässert werden, ohne dafs zugleich Reduktion des Chlorids eintritt. Diese Stabilität des Monohydrats deutet jedenfalls darauf hin, dafs dem einen Wassermolekül eine spezielle Funktion zukommt und erinnert lebhaft an das Verhalten des wasserfreien Goldchlorids, dessen wässerige Lösung, wie noch jüngst Hittorf und Salkowski[1] bestätigt haben, analog der Lösung des sogenannten „neutralen" Platinchlorids eine säureartige, labile Salze bildende Verbindung $AuCl_3.H_2O$ enthält. — Thatsächlich reagieren selbst frisch bereitete konzentrierte Lösungen von $TlCl_3$ ziemlich stark sauer gegen Lakmus und sind im stande, Karbonate unter CO_2-Entwickelung zu zersetzen. Diese Erscheinungen schienen zunächst dafür zu sprechen, dafs auch frische konzentrierte Lösungen von $TlCl_3$ weitgehend hydrolysiert seien; das ist jedoch nicht der Fall, wie die im experimentellen Teile mitgeteilten Bestimmungen der äquivalenten Leitfähigkeit, bei verschiedenen Konzentrationen deutlich zeigen. In einer Normallösung von $TlCl_3$ bleibt z. B. der Wert für λ noch eine halbe Stunde nach der Bereitung annähernd konstant, so dafs eine fortschreitende Hydrolyse während dieser Zeit nicht angenommen werden kann, trotzdem die Lösung gegen Lakmus sauer reagiert. Man kann daher in Analogie mit den beim Gold- und Platinchlorid bestehenden Verhältnissen annehmen, dafs auch das Thalliummonohydrat eine säureartige Verbindung:

$$H_2TlCl_3O$$

darstellt die einen innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen stabilen

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 546; vgl. auch Kohlrausch, *Wied. Ann.* **63** (1897), 423 und Miolati, *Z. anorg. Chem.* **22**, 445.

Gleichgewichtszustand während des ersten Stadiums der Hydrolyse repräsentiert; denn da die Bildung derartiger Verbindungen in wässeriger Lösung auf einer Ionenwirkung des Wassers beruht, so ist dieselbe als hydrolytischer Vorgang aufzufassen. Es erscheint nicht unmöglich, dafs das sogenannte „Konstitutionswasser" in anorganischen Verbindungen in manchen anderen Fällen eine analoge Rolle spielt.[1] Ebenso wie mit einem Molekül Wasser verbindet sich $TlCl_3$ auch mit einem Molekül Alkohol und Äther zu gut krystallisierenden Produkten. Während sich aber die Alkoholverbindung genau wie das entsprechende Monohydrat verhält und durch Erhitzen nicht vom Alkohol befreit werden kann, ohne dafs zugleich Chlor abgegeben wird, verliert die Ätherverbindung ihr Molekül Äther sehr leicht und geht so in das bisher unbekannte wasserfreie Thalliumchlorid $TlCl_3$ über. Dasselbe kann, wie es scheint, nur auf diesem Wege erhalten werden; es ist eine bei 25° schmelzende in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche krystallinische Masse.

Interessant ist das Verhalten des Thalliumchlorids in stark salpetersaurer Lösung, in einer Lösung also, in der die Hydrolyse stark zurückgedrängt oder ganz aufgehoben ist. Eine Reihe von Fällungsversuchen hat nämlich gezeigt, dafs in der salpetersauren Lösung des Thalliumchlorids sowie seiner Kaliumchloriddoppelsalze das Chlor durch Silbernitrat in der Kälte nur teilweise gefällt wird. Diese Erscheinung tritt allerdings nur dann in auffallender Weise ein, wenn man die Silbernitratlösung stark verdünnt in dünnem Strahle unter Umrühren in der Kälte in die salpetersaure Chloridlösung einfliefsen läfst. Ich wurde zuerst auf diese Thatsache aufmerksam, als ich versuchte, das Chlor im Thalliumchlorid und seinen Doppelsalzen titrimetrisch nach der VOLHARD'schen Methode zu bestimmen. Hierbei machte man die Erfahrung, dafs von den drei Atomen des Chlorids im Maximum nur zwei Atome an Silber gebunden wurden. Diese unvollkommene Fällbarkeit des Thalliumchlorids in salpetersaurer Lösung, läfst bezüglich der Konstitution des Thalliumchlorids zwei Deutungen zu. Entweder beruht diese Erscheinung darauf, dafs sich das fein verteilte Chlorsilber, welches sich durch Einwirkung der sehr verdünnten Silbernitratlösung bildet, mit dem Uberschusse des unzersetzten Thalliumchlorids eine komplexe Ver-

[1] Vgl. hierzu die Ausführungen von A. WERNER, *Z. anorg. Chem.* 9 (1895), 409.

bindung, etwa $AgTlCl_4$, bildet oder das Thalliumchlorid ist in der salpetersauren Lösung in $TlCl_2$ und Cl resp. in TlCl und Cl_2 gespalten und nur das abdissoziierte Chlor wird gefällt. Obwohl es bisher nicht gelungen ist, experimentell zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, kann man sich mit einiger Sicherheit für die letztere erklären. Ein Salz $AgTlCl_4$ sollte unlöslich sein und dürfte in Lösung überhaupt nicht existieren. Hierfür spricht das Verhalten der noch zu erwähnenden Verbindung $Tl.TlBr_4$ und ihrer Analoga.

Man wird vielmehr annehmen, dafs das Thalliumchlorid in nicht hydrolysierter Lösung im Sinne der Formel

$$(TlCl)Cl_2$$

reagiert. Diese Aufassung wird gestützt durch die von Wells und Penfield[1] mitgeteilte Beobachtung, nach der TlJ_3 isomorph ist mit RbJ_3 und CsJ_3, wonach für das Thalliumjodid ebenfalls die Konstitutionsformel:

$$(TlJ)J_2$$

wahrscheinlich wird.

Hierzu kommt die direkte Beobachtung, dafs sich Thalliumchlorür, TlCl, in Lösung thatsächlich aufserordentlich beständig gegen Silbersalze verhält. Schon Werther[2] findet, dafs die vollständige Umsetzung von TlCl mit Silbernitrat „eine fast übermenschliche Geduld erfordert“, eine Erfahrung, die ich, wie im analytischen Teile dieser Arbeit ausgeführt wird, einigermafsen bestätigen konnte.

Das Thalliumchlorid verhält sich demnach bezüglich der Fällbarkeit des Chlors, wenn die gegebene Deutung der Fällungsversuche richtig ist, wie das grüne Chromchlorid, aus dessen Lösungen ebenfalls nur $^2/_3$ des Chlors gefällt werden.

Ein weiterer Abschnitt des experimentellen Teiles dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Alkalidoppelsalzen des Thalliumchlorids, -bromids und -jodids, bezüglich deren Zusammensetzung sich eine Reihe von Widersprüchen in den Angaben der früheren Autoren finden. Nach den Feststellungen von Willm,[3] Rammelsberg,[4]

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **6** (1894), 312.
[2] *Zeitschr. anal. Chem.* **3** (1864), 1.
[3] *Bull. soc. chim.* [2] **2** (1864), 89.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3** (1870), 276. 360; *Wiedem. Ann.* **16** (1882), 694.

Nicklès,[1] Neumann[2] und Prat[3] sind drei Typen solcher Doppelsalze bekannt, nämlich:

$$TlX_3.3R^IX;\ TlX_3.2R^IX;\ TlX_3.R^IX,$$

wo X Chlor, Brom oder Jod und R ein Alkalimetall bedeutet und zwar gehören die Chloride den Typen I und II, die Bromide und Jodide ausschliefslich dem Typus III an.

Die Untersuchung wurde im wesentlichen auf die Kaliumdoppelsalze beschränkt, weil die NH_4-, Na-, Rb-, Li- und Cs-Salze schon von Neumann und besonders von Prat eingehend studiert sind. Die von Rammelsberg beschriebenen Salze

$$Tl_2Br_6.3KBr.3H_2O$$

und

$$Tl_2J_6.3KJ.3H_2O$$

habe ich nicht erhalten können; da Rammelsberg Analysen derselben nicht anführt und die Beschreibung der Krystalle auf den krystallographischen Habitus der Verbindungen $TlBr_3.KBr.2H_2O$ und $TlJ_3.KJ$ pafst, so glaube ich, dafs hier ein Irrtum in den Angaben von Rammelsberg vorliegt. Das Doppelsalz $TlCl_3.2KCl$ wurde stets mit 2 Molekülen Krystallwasser erhalten, während Rammelsberg deren drei fand; allerdings stimmen seine Analysen nur schlecht auf die von ihm berechnete Formel.

Danach sind folgende Kaliumdoppelsalze mit Sicherheit bekannt:

I. $TlCl_3.3KCl.2H_2O$;
II. $TlCl_3.2KCl.2H_2O$;
III. $TlBr_3.KBr.2H_2O$;
IV. $TlJ_3.KJ$.

Während der Typus I eine Spezialität des Thalliums bildet und bei anderen dreiwertigen Metallen nicht vorkommt, repräsentiert II den Normaltypus der Alkalimetalltrichloride, abgesehen davon, dafs die entsprechenden Eisen-, Mangan-, Aluminium- und Chromkaliumchloride sämtlich nicht mit zwei, sondern mit einem Molekül Wasser krystallisieren. Die Zusammensetzung von III und IV ist vollständig analog den entsprechenden Goldverbindungen $AuBr_3.KBr.2H_2O$ und $AuJ_3.KJ$, was im Hinblick auf die Verwandtschaft des Thalliums zum Golde bemerkenswert erscheint.

---

[1] *Compt. rend.* **58** (1864), 537.
[2] *Lieb. Ann.* **244** (1888), 329.
[3] *Z. anorg. Chem.* **9** (1895), 20.

Wie ersichtlich entspricht die Zusammensetzung der beiden Doppelsalze

$$TlCl_3.3KCl.2H_2O$$

und

$$TlCl_3.2KCl.2H_2O$$

nicht der von A. WERNER[1] auf Grund der von ihm entwickelten Beziehungen zwischen Doppelsalzen und Hydraten aufgestellten Regel, nach welcher die Summe der Wassermoleküle und der negativen Reste die „Koordinationszahl" 6 nicht überschreiten sollte. Über solche Ausnahmen von der Regel, die auf die „Chlorosalze" fast durchweg zutrifft, hat sich WERNER selbst schon geäufsert.[2] Sein Erklärungsversuch, welcher auf der Vorstellung eines successiven Ersatzes des „Krystallwassers" der Chloride durch KCl beruht, erscheint mir einigermafsen gezwungen. Die obigen Thalliumverbindungen würden nach WERNER

$$K_3\left(Tl\begin{matrix}(H_2O)_2\\Cl_4\end{matrix}\right)Cl_2 \quad \text{und} \quad K_2\left(Tl\begin{matrix}(H_2O)_2\\Cl_4\end{matrix}\right)Cl$$

zu schreiben sein. Hiermit wird jedoch eine Voraussetzung über die Funktion der Chloratome gemacht, die experimentell in keiner Weise zu kontrollieren ist.

Von einiger Bedeutung für die Beurteilung dieser Verhältnisse erscheinen mir die bei der Entwässerung der drei Doppelsalze:

1. $TlCl_3.3KCl.2H_2O$;
2. $TlCl_3.2KCl.2H_2O$;
3. $TlBr_3.KBr.2H_2O$;

erhaltenen Resultate. — $TlCl_3.3KCl.2H_2O$ verliert leicht die zwei Moleküle Wasser im Exsiccator und geht in das wasserfreie Salz über, während $TlCl_3.2KCl.2H_2O$ unter denselben Bedingungen nur ein Molekül Wasser abgiebt und in die Verbindung $TlCl_3.2KCl.H_2O$ übergeht. Letztere ist sehr beständig und verliert beim Erhitzen ihr Wasser nur unter gleichzeitiger Reduktion des Chlorids. — $TlBr_3.KBr.2H_2O$ schliefslich läfst sich überhaupt nicht ohne Zersetzung entwässern. Bei der Verwitterung der Verbindung über wasserentziehenden Mitteln entsteht sofort Thalliumbromür TlBr. Die beiden der WERNER'schen Regel nicht folgenden Doppelsalze 1 und 2 gehen

[1] *Z. anorg. Chem.* **3**, 265 ff.; **9**, 383 ff.

[2] Ebend. **19**, 175.

also durch Wasserverlust leicht in solche von normaler Zusammensetzung über, während das Bromid, dessen Zusammensetzung von vornherein der Regel folgt, ohne Zersetzung nicht entwässert werden kann. Giebt man also den durch Entwässerung erhaltenen Salzen nach WERNER die Formeln:

$$1.\ (TlCl_6)K_3, \qquad 2.\ \left(Tl\begin{matrix}(H_2O)\\Cl_5\end{matrix}\right)K_2, \qquad 3.\ \left(Tl\begin{matrix}(H_2O)_2\\Br_4\end{matrix}\right)K,$$

so wird man die ursprünglichen Hydrate von 1 und 2 logisch

$$(TlCl_6)H_2O.K_3 \quad \text{und} \quad \left(Tl\begin{matrix}(H_2O)\\Cl_5\end{matrix}\right)H_2O.K_2$$

formulieren müssen.

Wenn man die verschiedenen Bindungsverhältnisse der negativen Reste in der Formulierung graphisch zum Ausdruck bringen will, wie es WERNER thut, indem er durch Versetzung dieser Reste in verschiedene, vom Centralatom verschieden weit entfernte „Sphären“ eine Voraussetzung über die räumliche Anordnung derselben macht, so ist nicht einzusehen, warum man nicht eine verschieden starke Haftintensität von Wassermolekülen in derselben Weise graphisch kennzeichnen sollte.

Der dritte Abschnitt des experimentellen Teiles beschäftigt sich mit den Verbindungen des Thalliumchlorids und Bromids mit Thalliumchlorür und Bromür.

Diese „Oxyd-Oxydulverbindungen“ findet man schon bei CROOKES, LAMY und WILLM gelegentlich erwähnt und beschrieben, ohne dafs sie in ausreichender Weise charakterisiert worden wären, so dafs eine eingehendere Neubearbeitung dieses Gebietes sich empfahl, zumal diese Halogenid-Halogenüre sich durch grofse Krystallisationsfähigkeit und besonders schöne Färbungen auszeichnen. Man erhält dieselben, wie bereits bekannt, nach folgenden Bildungsweisen:

1. Durch gemäfsigte Reduktion des Chlorids oder Bromids mittels schwacher Reduktionsmittel, wie Salzsäure, Oxalsäure, Wasserstoffsuperoxyd, salpetriger Säure u. a.

2. Durch gemäfsigte Chlorierung resp. Bromierung des Chlorürs und Bromürs.

3. Durch Auflösen von Chlorür oder Bromür in der wässerigen Lösung des Chlorids oder Bromids.

In der Litteratur finden sich Angaben über folgende Verbindungen:

$TlCl_3.3TlCl$; $TlBr_3.3TlBr$

$TlCl_3.TlCl$; $TlBr_3.TlBr$; $(TlCy_3.TlCy)$.

Es kehren also hier die beiden Typen der Alkalidoppelsalze $TlX_3.3KX$ und $TlX_3.KX$ wieder, während der Typus $TlX_3.2KX$ fehlt. —

Die Ergebnisse, welche die erneute Untersuchung der Chloridchlorüre geliefert hat, lassen sich folgendermafsen zusammenfassen:

Das in Wasser kaum lösliche Thalliumchlorür löst sich in einer wässerigen Lösung von Thalliumchlorid oder auch in dessen Schmelze in den verschiedensten Verhältnissen auf; jedoch lösen sich auf ein Molekül $TlCl_3$ niemals mehr als drei Moleküle TlCl. Die beim Erkalten solcher Lösungen auskrystallisierenden Chloridchlorüre bilden eine kontinuierliche Reihe von „Mischungen", deren Zusammensetzung in beliebigem Verhältnis zwischen $TlCl_3.xTlCl$ ($x < 3$ Moleküle) und $TlCl_3.3TlCl$ schwankt. Man wird alle diese Komplexe als Lösungen von TlCl in $TlCl_3$ auffassen können. Es entspricht dann die Verbindung $TlCl_3.3TlCl$ der gesättigten Lösung. Alle diese Mischungen krystallisieren in gelben, dünnen, lebhaft irisierenden Blättchen, wahrscheinlich im hexagonalen System. Ihre Farbe vertieft sich mit steigendem Gehalt an Chlorür, während ihre Löslichkeit in demselben Mafse abnimmt. Sie sind in verdünnter wässeriger Lösung in $TlCl_3$ und TlCl gespalten; ihre Lösung ist infolgedessen vollkommen farblos. Sie lassen sich deshalb auch nur dann unzersetzt umkrystallisieren, wenn man die Hydrolyse durch Zusatz von Säure herabdrückt oder verhindert; im anderen Falle scheidet sich zuerst ein Teil des schwerlöslichen Chlorürs ab und es folgen danach verschiedene Fraktionen chloridreicherer Komplexe.

Die Verbindung $TlCl_3.TlCl$, welche Lamy durch Erhitzen von metallischem Thallium oder Thalliumchlorür im Chlorstrom erhalten hat, nimmt in dieser Reihe von „Mischungen" keine Sonderstellung als „individualisierte" Verbindung ein.

Anders liegen die Verhältnisse beim Thalliumbromid, welches bisher im festen Zustande rein überhaupt noch nicht erhalten worden war. Willm,[1] der die Darstellung desselben versuchte, er-

[1] *Bull. soc. chim.* [4] **2**, 89.

hielt beim Verdunsten einer Lösung von Thalliumbromür in Bromwasser eine krystallinische Masse, die er als „perbromure de thallium, renfermant une proportion plus ou moins grande de bromure inférieur“ bezeichnete. Thatsächlich ist es schwierig, aus der Lösung ein reines unreduziertes Tribromid zu isolieren; es gelingt dies jedoch unter gewissen Bedingungen, die im experimentellen Teile dargelegt werden. Die Zusammensetzung desselben ist $TlBr_3.H_2O$, entspricht also der des Chlorids. Im Gegensatz zu dem letzteren ist aber das Bromid sowohl in der syrupösen Lauge, aus der es auskrystallisiert, als auch im isolierten Zustande äufserst unbeständig; es verliert allmählich $^1/_3$ seines Bromgehaltes und geht in ein schön krystallisierendes Bromidbromür der Zusammensetzung

$$TlBr_3.TlBr$$

über. Diese Verbindung unterscheidet sich schon in der Krystallform und im Aussehen durchaus von den „Mischungen“, der Chloridchlorüre; sie ist als solche unlöslich in Wasser, erleidet viemehr beim Kochen Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$3TlBr_3.TlBr = TlBr_3.3TlBr + 2TlBr_3.$$

Die auskrystallisierenden roten Blättchen von $TlBr_3.3TlBr$ verhalten sich genau wie die gelben Blättchen der entsprechenden Chlorverbindung $TlCl_3.3TlCl$, nur sind sie bedeutend zersetzlicher als jene; ihre Lösung in Wasser ist farblos und scheidet beim Umkrystallisieren unlösliches Bromür ab. Es besteht hier ebenfalls eine Mischungsreihe von $TlBr_3$ und TlBr. In dieser Reihe nimmt aber die Verbindung $TlBr_3.TlBr$ nach ihren chemischen und krystallographischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein; sie verhält sich durchaus abweichend und kann auch durch Lösen von Bromür in Bromid nicht erhalten werden.

In dieser Beziehung weichen meine Resultate von denen Willm's ab, der die Verbindung $TlBr_3.TlBr$ auf die Weise gewonnen haben will, während ich bei Wiederholung des Versuches von Willm stets Gemische vom hexagonalen „Blättchentypus“ erhielt.

Man wird nicht fehl gehen, wenn man die Verbindung $TlBr_3.TlBr$ als Thallosalz der Thalliumbromidbromwasserstoffsäure

$$Tl^{I}.Tl^{III}Br_4$$

auffafst; allerdings liefs sich bis jetzt die freie Säure im festen Zustande nicht erhalten; dafs sie jedoch existiert erscheint im Hin-

blick auf die ziemlich beständige Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure kaum zweifelhaft.

Es liegt nahe, auch hier auf die Analogie mit den entsprechenden Goldverbindungen $AuCl_3.AuCl$ und $AuBr_3.AuBr$ hinzuweisen, deren Individualität allerdings von Krüss[1] bezweifelt wurde.

Man hat also zu unterscheiden zwischen zwei Reihen von Halogenidhalogenüren des Thalliums: 1. der beim Chlorid allein existenzfähigen Mischreihe, deren Glieder in hexagonalen Blättchen krystallisieren, und 2. den in rhombischen Prismen krystallisierenden Verbindungen vom Typus $Tl.TlX_4$.

In beiden Reihen vermögen sich nun Thalliumchlorür und Thalliumbromür isomorph zu vertreten. Man erhält solche Chlorobromide:

1. Durch partielle Bromierung von Thalliumchlorür oder Chlorierung von Thalliumbromür.

2. Durch Lösen von $TlCl$ in $TlBr_3$ oder von $TlBr$ in $TlCl_3$.

3. Durch Zersetzung der Chlorobromide vom Typus $Tl.TlX_4$ mit Wasser.

Es konnten auf diese Weise folgende isomorphe Mischungen dargestellt werden:

a) Vom Typus $TlCl_3.3TlCl$:

1. $TlCl_3.2TlBr.TlCl$;
2. $TlBr_3.2TlCl.TlBr$;
3. $TlBr_3.3TlCl$.

b) Vom Typus $Tl.TlBr_4$:

1. $2(Tl.TlCl_4).(Tl.TlBr_4)$;
2. $2(Tl.TlBr_4).(Tl.TlCl_4)$.

Beide Reihen gleichen in ihrer Krystallausbildung, sowie in ihrem Verhalten gegen Wasser vollkommen den ungemischten Verbindungen $TlCl_3.3TlCl$ und $Tl.TlBr_4$, nur zeigen sie in dem Mafse, als ihr Bromgehalt zunimmt, tiefere Färbungen vom hellsten Orangegelb bis zum intensivsten Rot; die drei Körper der Reihe a) bieten beim Auskrystallisieren aus ihrer fast farblosen Lösung infolge der schönen Oberflächenfarben, die die dünnen Krystallblättchen zeigen, einen überraschend farbenprächtigen Anblick.

Dieses Verhalten erinnert lebhaft an dasjenige gewisser Additionsprodukte von Platino- mit Platiniverbindungen, welche sich

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1887**, 2634.

ebenfalls durch partielle Addition von Halogen an die niedrigere Oxydationsstufe bilden;[1] es sind dies die Einwirkungsprodukte von Chlor oder Brom auf die Salze der Platincyanwasserstoffsäure und gewisse Platinpyridinverbindungen, sowie die rote Platosoxalsäure von Söderbaum, welche nach Werner ebenfalls ein Additionsprodukt einer niedriger mit einer höher oxydierten Verbindung ist.[2] Alle diese Komplexe zeigen lebhafte Färbung und häufig charakteristische Oberflächenfarben. Werner macht an der zitierten Stelle darauf aufmerksam, dafs solche Verbindungen in Lösung stets in die ungefärbten oder schwach gefärbten Komponenten gespalten sind, wie es auch bei den Halogenidhalogenüren des Thalliums der Fall ist.

Dafs sich Chlorür und Bromür in diesen isomorphen Mischungen vorzugsweise im molekularen Verhältnis vertreten, kann nicht, auffällig erscheinen; dafs aber eine gegenseitige Vertretung auch in allen möglichen anderen Verhältnissen stattfindet, geht aus den im experimentellen Teile detaillierter beschriebenen Versuchen hervor.

Ich habe im Vorhergehenden häufig Gelegenheit gehabt auf die ziemlich weitgehende Analogie in der Zusammensetzung und im Verhalten der Thallium- und der Goldhalogenide hinzuweisen. Diese Analogie erstreckt sich auch auf die Nitrate. Das Goldnitrat bildet nach Schottländer[3] mit den Nitraten einwertiger Metalle zwei Reihen von Doppelsalzen:

$$R^{I}(Au(NO_3)_4$$

und

$$HR_2^{I}Au(NO_3)_6.$$

Dieselben leiten sich von einer dem komplexen Typus AuX_4 angehörigen Säure, dem Salpetersäuregoldnitrat

$$HAu(NO_3)_4 + 3H_2O$$

ab. Diese Verbindungen scheiden mit Wasser sofort Goldoxyd ab und können nur aus stark salpetersaurer Lösung erhalten werden. Die Eigenschaft, Doppelnitrate zu bilden, ist aufser beim Goldnitrat nur noch bei den Nitraten der seltenen Erden bekannt. Wir finden sie beim Thallinitrat

$$Tl(NO_3)_3.3H_2O$$

---

[1] Vgl. A. Werner, *Z. anorg. Chem.* **12** (1896), 46.
[2] *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 377.
[3] Inaug.-Diss. Würzburg 1884.

ebenfalls wieder. Ein dem Salpetersäuregoldnitrat entsprechendes saures Nitrat liefs sich beim Thallium allerdings nicht erhalten, vielmehr gewann man aus Lösungen von Tl_2O_3 selbst in rauchender Salpetersäure stets das neutrale Nitrat. Letzteres bildet in salpetersaurer Lösung mit Kalium- und Ammoniumnitrat sehr schön krystallisierende Doppelsalze, die aber nicht dem Typus TlX_4 angehören, sondern die Zusammensetzung

$$Tl(NO_3)_3 . 2KNO_3 . H_2O$$

zeigen und in dieser Beziehung — abgesehen vom Wassergehalt — den Doppelnitraten von Cer, Lanthan und Didym entsprechen. Wie die Goldverbindungen werden diese Thalliumnitrate durch Wasser momentan zersetzt. Das Fehlen der „freien Säure“ bei den letzteren, sowie die abweichende Zusammensetzung derselben hat offenbar wiederum ihren Grund in der geringeren Neigung des Thalliumoxyds zur Bildung komplexer Radikale, das heifst, um auf den Anfangspunkt dieser Erörterungen zurückzukommen, in der gröfseren Differenz der relativen Affinitäten, zwischen Tl_2O_3 und HNO_3 im Vergleich zu der zwischen Au_2O_3 und HNO_3 bestehenden.

Fafst man die Beziehungen, die sich zwischen dem dreiwertigen Thallium und dem dreiwertigen Golde verfolgen lassen, noch einmal kurz zusammen, so ergiebt sich folgende Parallele: Die Salze des Thalliumoxyds wie die des Goldoxyds unterliegen in hohem Mafse der hydrolytischen Spaltung und zwar beherrscht dieselbe den Lösungsvorgang bei den Thalliumsalzen in höherem Grade als bei den Goldsalzen.

Hiermit steht im Zusammenhange, dafs die Neigung zur Komplexbildung bei den Goldsalzen weit ausgeprägter entwickelt ist, als bei den Thalliumsalzen. Immerhin kommt sie auch bei letzteren andeutungsweise zum Ausdruck und zwar in der Tendenz zur Bildung von Doppelverbindungen vom Typus $RTlX_4$, die vorherrschend beim Bromid und Jodid auftreten ($KTlBr_4 . 2H_2O$; $KTlJ_4$; $Tl . TlBr_4$.), also bei den im Vergleich zur Chlorwasserstoffsäure „schwächeren“ Halogenwasserstoffsäuren, wie es die Theorie voraussehen läfst.

Eine weitere Analogie liegt in der Fähigkeit des Thallinitrats zur Bildung von Alkali-Doppelnitraten und ferner in dem gleichen Verhalten von $TlCl_3$ und $AuCl_3$ gegen Salzsäure und Wasser. Beide

Chloride bilden mit HCl analog zusammengesetzte chlorwasserstoffsaure Verbindungen:

$$HTlCl_4 + 3aq \quad \text{und} \quad HAuCl_4 + 3aq.$$

Im salzsäurefreien Zustande tragen sie den Charakter von Chloroanhydriden, die sich mit einem Molekül Wasser zu säureartigen stabilen Hydraten

$$H_2AuCl_3O \quad \text{und} \quad H_2TlCl_3O$$

verbinden.

Über die zur Analyse der dargestellten Thalliumsalze benutzten Methoden, welche in der Art ihrer Ausführung zum Teil neu sind, wird am Schlusse des experimentellen Teiles berichtet.

II.

Experimenteller Teil.

A. Thalliumtrichlorid.

Thalliumtrichloridtetrahydrat, $TlCl_3.4H_2O$.

Das Thalliumchlorid ist zuerst von WERTHER[1] dargestellt und ganz kurz beschrieben worden. Er erhielt durch Behandeln von metallischem Thallium oder Thalliumchlorür mit Chlorgas unter Wasser bis zur vollständigen Oxydation und Verdunsten der mit Kohlensäure vom überschüssigen Chlor befreiten Lösung im Vakuum lange farblose Prismen, welche nach monatelangem Trocknen im Exsiccator die Zusammensetzung $TlCl_3.H_2O$ zeigten.

Am besten und schnellsten verfährt man zur Darstellung des Chlorids in der Weise, dafs man das in nicht zu viel Wasser suspendierte reine Chlorür unter langsamem Erhitzen bis nahe zum Sieden mit Chlorgas behandelt, bis die zuerst gebildeten gelben Zwischenprodukte von Chloridchlorür in Lösung gegangen sind und die Flüssigkeit freies Chlor enthält. Man dampft dann bei etwa 60 bis 70° auf dem Wasserbade bis zu einem geringen Volum ein und überzeugt sich in einer Probe durch Zusatz von etwas Platinchlorid, dafs beim Eindampfen keine Reduktion stattgefunden hat. Anderen-

[1] *Journ. pr. Chem.* **91** (1864), 385.

falls mufs man von neuem Chlor einleiten. Hat dann die Lösung die Konsistenz eines dünnen Sirups, so pflegt sie beim Einstellen in eine Kältemischung entweder sofort zu einem Brei feiner weifser Nadeln oder bei langsamerer Krystallisation zu prismatischen Säulen zu erstarren. Ist die Lösung noch zu verdünnt, so tritt die Krystallisation erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure beim Abkühlen ein. Unter diesen Bedingungen erhält man stets das Tetrahydrat. Die Krystalle, die sehr hygroskopisch sind, werden schnell scharf abgepreſst und zur Analyse 24 Stunden über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet, wobei sie kaum verwittern.

0.7317 g ergaben 0.4446 g Tl_2O_3 = 54.36 % Tl,
0.9749 g „ 1.0827 g AgCl = 27.48 % Cl.

Berechnet für $TlCl_3.4H_2O$:		Gefunden:
Tl	= 53.38 %	54.36 %
Cl	= 27.78	27.48
H_2O	= 18.84	18.16
	100.00 %	100.00 %

Das Tetrahydrat zieht an feuchter Luft schnell Wasser an und zerfliefst. Beim allmählichen Verdünnen einer klaren konzentrierten Lösung mit Wasser färbt sich die Flüssigkeit bei einem gewissen Punkte durch kolloïdales Oxyd gelb und braun und scheidet schliefslich infolge der rapid fortschreitenden Hydrolyse das Oxydhydrat in braunen Flocken ab.

Der Schmelzpunkt des Tetrahydrats liegt bei 45°, der Erstarrungspunkt bei 33°. (Thermometergefäfs in der Substanz.)

Thalliumtrichloridmonohydrat, $TlCl_3.H_2O$.

Die Entwässerung des Tetrahydrats wurde im Luftbade bei 55° vorgenommen und die Gewichtsabnahme von Stunde zu Stunde festgestellt. Hierbei gehen drei Moleküle Wasser kontinuierlich fort, ohne dafs Reduktion des Chlorids eintritt.

1.9814 g nahmen 0.2625 g ab. Berechnet für 3 Mol. H_2O : 0.2800 g.

Bei weiterem Erhitzen beginnt die Schmelze sich gelb zu färben und es tritt Geruch nach unterchloriger Säure auf. Die Gewichtsabnahme schreitet dann nur äufserst langsam vorwärts. Nach weiterem $2^1/_2$stündigen Erhitzen auf 55° betrug der Verlust nur noch 0.01 g, im Exsiccator blieb das Gewicht dann auch nach 20stündigem Trocknen

konstant. Erhitzt man dann auf 100°, so tritt starker Chlorgeruch auf und beim Erstarren der Schmelze scheiden sich schillernde, gelbliche Blättchen eines chloridreichen Chlorürchlorids ab.

Im Exsiccator entwässert sich das Tetrahydrat auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur macht die Entwässerung äufserst langsame Fortschritte; die Substanz schmilzt dabei zu einer wasserklaren, sauer reagierenden Flüssigkeit, aus der sich in dem Mafse, als die Entwässerung fortschreitet, sechsseitige Tafeln des Monohydrats ausscheiden, bis wiederum die ganze Masse erstarrt.

Direkt aus der wässerigen Lösung erhält man das Monohydrat manchmal in sehr grofsen, glasglänzenden, sechsseitigen Tafeln, wenn man die nicht zu weit konzentrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über Schwefelsäure ganz langsam verdunsten läfst. Von vornherein übersättigte Lösungen lassen stets das Tetrahydrat auskrystallisieren.

Die Krystalle des Monohydrats reagieren bei der Berührung mit feuchtem Lakmuspapier deutlich sauer; dieselbe Reaktion zeigt die Schmelze, ebenso natürlich die wässerige Lösung.

Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure, $TlCl_3.HCl.3H_2O$.

Von den vier Molekülen des Tetrahydrats ist eins durch HCl ersetzbar. Zur Darstellung der Salzsäureverbindung wird Thalliumchlorür, wie oben angegeben, im Chlorstrom chloriert und die Lösung mit 1 Mol.-Gew. HCl versetzt. Die salzsaure Lösung mufs unter dauerndem Einleiten von Chlor auf dem Wasserbade konzentriert werden, weil sie sich sonst reduziert. Verdunstet man sie dann im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali, so scheidet sich ein Brei haarfeiner Nadeln ab, die äufserst hygroskopisch sind und an der Luft schnell zerfliefsen. In trockener Atmosphäre ist die Verbindung sehr beständig und verliert bei mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure und Ätzkali keine Salzsäure. Beim Erhitzen tritt Reduktion unter gleichzeitiger Entwickelung von Salzsäure und Chlor ein.

1. 0.7877 g ergaben 0.4561 g Tl_2O_3 = 51.81 % Tl
2. 0.7515 g „ 1.0648 g AgCl = 35.05 „ Cl.

Berechnet für $HTlCl_4.3H_2O$:		Gefunden:
Tl	= 51.00 %	51.81 %
Cl	= 35.30	35.05
H_2O	= 13.70	13.14
	100.00 %	100.00 %

Neutralisation der Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure.

Die konzentrierte wässerige Lösung von $TlCl_3.HCl.3H_2O$ wurde mit Normal-Kalilauge genau neutralisiert in der Vermutung, dafs sich hierbei ein Kaliumsalz $KTlCl_4.xH_2O$ bilden würde. Ein solches ist aber nicht existenzfähig, es scheiden sich vielmehr beim Eindampfen der neutralisierten Lösung Krystalle eines Thalliumdikaliumchlorids $TlCl_3.2KCl.2H_2O$ aus (siehe S. 324), dessen Bildung demnach im Sinne der Gleichung stattfindet:

$$2(TlCl_3.HCl) + 2KOH = TlCl_3.2KCl + TlCl_3 + 2H_2O.$$

Man kann daraus schliefsen, dafs in der Säure $TlCl_3.HCl$ ein komplexes Ion ($TlCl_4$) nicht vorhanden ist.

Thalliumchloridäthyläther, $TlCl_3.(C_2H_5)_2O$.

Nicklès[1] erhielt durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von TlCl in wasserfreiem Äther eine Verbindung

$$TlCl_3.HCl.C_4H_{10}O.H_2O.$$

Eine solche, Salzsäure und Wasser enthaltende Verbindung kann natürlich unter den angegebenen Versuchsbedingungen nur infolge einer komplizierten Oxydationswirkung des Chlors auf den Äther entstehen. Ich habe die Bildung dieses Produktes trotz mehrfacher Wiederholung des Versuches nicht beobachten können und möchte glauben, dafs Nicklès ein mit Chlorierungsprodukten des Äthers verunreinigtes Chlorid in Händen gehabt hat.

Die beiden Hydrate des Thalliumchlorids lösen sich in Äther in allen Verhältnissen auf. Aus solcher Lösung erhält man die Verbindung $TlCl_3.C_4H_{10}O$, wenn man sie durch Aufblasen eines trockenen Luftstromes in einem Bechergläschen stark konzentriert und dann im Exsiccator vorsichtig evacuiert, bis die Krystallisation gerade beginnt. Ist dieselbe vollendet, so läfst man die Luft äufserst langsam wieder ein, weil beim schnellen Einströmen derselben der Äther vollständig verdampft und nur einen krystallinischen Brei zurückläfst. Beim spontanen Verdunsten der ätherischen Lösung kriecht dieselbe unfehlbar an den Gefäfswandungen empor und ver-

---

[1] *Compt. rend.* **58** (1864), 537. — *Journ. Pharm.* [4] **1** (1865), 22. — *Bull. soc. chim.* [2] **1** (1864), 467.

breitet sich über die ganze Umgebung. Auf die geschilderte Weise erhält man die Ätherverbindung in grofsen, glasglänzenden, sechsseitigen Säulen.

1. 0.5008 g ergaben 0.2952 g Tl_2O_3 = 52.73 % Tl.
2. 0.8331 g ergaben 0.9008 g AgCl = 26.75 % Cl.

Berechnet für $TlCl_3.C_4H_{10}O$:		Gefunden:
Tl	= 53.09 %	52.73 %
Cl	= 27.64	26.75
Äth.	= 19.27	20.52
	100.00 %	100.00 %

Die Krystalle sind in trockener Atmosphäre einige Zeit beständig und verlieren dann Äther. Im Vakuum zerfliefsen sie unter Ätherabgabe. Beim Erhitzen findet Reduktion statt.

Thalliumchloridäthylalkohol, $TlCl_3.C_2H_6O$.

Eine Lösung des Thalliumchlorids (Tetra- oder Monohydrat) in absolutem Alkohol hinterläfst beim Verdunsten im Vakuum grofse glänzende Krystalle, die denen der Ätherverbindung ähnlich sind, jedoch den Alkohol nur unter gleichzeitiger Reduktion des Chlorids abgeben. Es geschieht dies sowohl bei längerem Aufbewahren, als auch beim Erhitzen.

1. 0.7533 g ergaben 0.4841 g Tl_2O_3 = 57.50 % Tl.
2. 0.4200 g „ 0.5104 g AgCl = 30.00 „ Cl.

Berechnet für $TlCl_3.C_2H_6O$:		Gefunden:
Tl	= 57.27 %	57.50 %
Cl	= 29.81	30.00
C_2H_6O	= 12.92	12.50
	100.00 %	100.00 %

Thalliumchlorid, (wasserfrei) $TlCl_3$.

Die Ätherverbindung giebt im Vakuum ihren Äther vollständig ab, ohne dafs dabei Reduktion eintritt. Man gelangt so zum wasserfreien Thalliumchlorid. Auf diese Weise konnten ungefähr 10 g der Ätherverbindung in zehn Tagen in $TlCl_3$ übergeführt werden.

9.584 g eines Präparates, das schon durch längeres Aufbewahren etwas Äther verloren hatte, gab bis zur Gewichtskonstanz 1.4598 g Äther ab, während sich für ein Molekül 1.584 g berechnen. Die

Substanz schmilzt mit fortschreitendem Atherverluste allmählich fast vollständig und schliefslich scheiden sich sechsseitige Platten von $TlCl_3$ aus. Nach der vollständigen Ätherabgabe war das Chlorid halbflüssig und erstarrte beim Kühlen zu einer harten Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 24° liegt. Schon bei 30° wird das wasserfreie Thalliumchlorid nicht unerheblich reduziert.

0.2665 g ergaben 0.1964 g Tl_2O_3 = 65.93 % Tl.
0.2665 g „ 0.3588 g AgCl = 33.31 „ Cl.

Berechnet für $TlCl_3$:	Gefunden:
Tl = 65.76 %	65.93 %
Cl = 34.24	33.91
100.00 %	99.24 %

Äquivalente Leitfähigkeit wässeriger Thalliumchloridlösungen bei 25° und 0°.

Bei der ausgesprochenen Neigung des Thalliumchlorids, in wässeriger Lösung hydrolytisch zu dissoziieren, konnte man von vornherein keine unzweideutigen Aufschlüsse über den Gang der elektrolytischen Dissoziation durch Verfolgung der elektrischen Leitfähigkeit in verdünnten Lösungen erwarten. Die folgenden, zunächst bei 25° ausgeführten Messungen machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit und dienen mehr zur Orientierung darüber, bei welcher Konzentration etwa die Hydrolyse meſsbar einsetzt und in welchem Maſse das Gefälle der Leitfähigkeit durch diesen Prozeſs beeinflufst wird. Zu diesem Zwecke wurden die Messungen bei jeder Konzentration nach einer gewissen Zeit wiederholt und die Steigerung von λ in dieser Zeit festgestellt. In der letzten Kolonne der Tabelle sind die beobachteten Differenzen auf eine Zeit von 60 Minuten umgerechnet.[1]

(Siehe Tabellen S. 341.)

Die Messungen von $^1/_{16}$ an (Tabelle II) wurden durch Verdünnen einer $^1/_1$-n-Lösung erhalten, die etwa 24 Stunden alt war. Die Werte sind also, absolut genommen, nicht mit denen der Tab. I vergleichbar, da diese sich auf eine frisch bereitete Lösung beziehen.

[1] Die auf 60 Minuten umgerechneten Zahlen entsprechen natürlich nicht den thatsächlichen Verhältnissen, sondern sollen nur die nach Ablauf verschiedener Zeiten erhaltenen Werte mit einander vergleichbar machen.

I.
$t = 25°$

v	λ	Zeit der Messung II	Differenz	Steigerung in 60 Min.
1	41.3 41.5	Nach 25 Min.	0.2	0.48
2	47.9 49.3	„ 60 „	1.4	1.40
4	59.3 60.0	„ 35 „	0.7	1.20
8	69.1 71.0	„ 20 „	1.9	5.70

II.
$t = 25°$

v	λ	Zeit der Messung II	Differenz	Steigerung in 60 Min.
16	104.8 110.1	Nach 40 Min.	5.3	7.9
32	146.5 151.5	„ 25 „	5.0	12.0
64[1]	213.1 226.2	„ 15 „	13.1	54.4
128	345.5 368.8	„ 10 „	23.1	138.6
256	664.3 737.0	„ 5 „	72.7	872.4

Diese Zahlen ergeben, dafs die Steigerung der Leitfähigkeit durch die fortschreitende Hydrolyse bei den Konzentrationen 1, 2 und 4 noch eine mäfsige ist, dafs sie aber mit zunehmender Verdünnung rapid wächst. Jedoch ist erst in einer $^1/_{64}$-äquivalenten Lösung, welche 1.6 g $TlCl_3$ im Liter enthält, das Gleichgewicht soweit gestört, dafs Oxydausscheidung erfolgt.

Es wurde nun durch weitere Versuche festgestellt, dafs bei 0° eine Steigerung der Leitfähigkeit innerhalb einer Stunde bei den Konzentrationen 1, 2, 4, 8 und 16 nicht zu beobachten ist. Man darf daher annehmen, dafs unter diesen Bedingungen die Hydrolyse während der Versuchsdauer keine mefsbaren Fortschritte macht; trotzdem sind auch in solchen Lösungen offenbar schon freie Wasser-

[1] Es beginnt hier Trübung der Lösung durch Oxydabscheidung.

stoffionen vorhanden, da sie schwach saure Reaktion zeigen, was, wie in der Einleitung näher erörtert wurde, vielleicht der Bildung eines säureartigen Hydrats H_2TlCl_3O zuzuschreiben ist.

Die folgenden Messungen wurden mit einer bei 0° hergestellten Lösung von reinem $TlCl_3$ ausgeführt und die Versuchsreihe im Verlaufe einer Stunde durchgeführt, wobei die Temperatur konstant bei 0° gehalten wurde.

III.
$t = 0°$

v	λ	Differenz
2	34.8	6.0
4	40.8	7.4
8	48.2	10.4
16	58.6	15.6
32	74.2	28.5
64	102.7	43.0
128	145.7	

B. Thalliumchloriddoppelsalze.

Es wurde bereits bemerkt, dafs bei der Neutralisation der Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure, $TlCl_3.HCl$, sich stets das Thalliumdikaliumchlorid bildet. Dasselbe entsteht überhaupt immer, wenn eine Lösung von $TlCl_3$ mit weniger als drei Molekülen KCl versetzt wird.

Thalliumdikaliumchlorid, $TlCl_3.2KCl.2H_2O$.

Beim Verdunsten der Lösungen krystallisiert dieses Salz in glänzenden monoklinen Tafeln.

Rammelsberg[1] erhielt gelegentlich der Darstellung von $TlCl_3.3KCl.2H_2O$ dasselbe Doppelsalz in geringer Menge aus der Mutterlauge, aber mit drei Molekülen Krystallwasser. Seine Analysen stimmen aber sehr schlecht mit den für ein Trihydrat berechneten Werten. Die erneute Analyse ergab:

1. 0.8577 g gaben 0.4003 g Tl_2O_3
2. 0.7298 g „ 1.0472 g AgCl
3. 0.8577 g „ 0.3010 g K_2SO_4.

Berechnet für $K_2TlCl_5.2H_2O$:		Gefunden:
Tl	= 41.2 %	41.35 %
Cl	= 35.7	35.50
K	= 15.7	15.74
H_2O	= 7.4	7.41
	100.00 %	100.00 %

[1] *Wied. Ann.* **16** (1882), 709.

Thalliumtrikaliumchlorid, $TlCl_3.3KCl.2H_2O$.

Dieses, wie das entsprechende Ammoniumsalz, ist bereits von RAMMELSBERG[1] dargestellt worden; auch NEUMANN[2] beschreibt beide Salze, sowie das entsprechende Rubidiumsalz. Das Kaliumsalz bildet sich stets, wenn Thalliumchloridlösungen, mit drei oder mehr Molekülen KCl versetzt, der Verdunstung überlassen werden. Es krystallisiert in centimeterlangen und breiten tetragonalen Tafeln.

Thalliumtriammoniumchlorid, $TlCl_3.3NH_4Cl$.

Das Dihydrat dieses Salzes haben schon RAMMELSBERG (l. c.) und NEUMANN (l. c.) dargestellt. Das wasserfreie Salz bildet sich, wenn man $TlCl_3$ in kalter konzentrierter HCl löst und einen Überschufs von in wenig Wasser gelöstem Chlorammonium zusetzt; es scheidet sich in silberglänzenden, anscheinend hexagonalen Blättchen ab; ein analoges Kaliumsalz wird auf diesem Wege nicht erhalten. Die Verbindung $TlCl_3.3NH_4Cl$ unterscheidet sich von den wasserhaltigen Doppelsalzen dadurch, dafs sie bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung Reduktion erleidet.

1. 0.3725 g ergaben 0.1824 g Tl_2O_3.
2. 0.5678 g „ 1.0214 g AgCl.
3. 0.4253 g „ 0.2800 g Pt.

Berechnet für $(NH_4)_3TlCl_6$:		Gefunden:
Tl	= 43.3 %	43.78 %
Cl	= 45.2	44.48
NH_4	= 11.5	11.53
	100.00 %	99.97 %

Thalliummonokaliumbromid, $TlBr_3.KBr.2H_2O$.

Dieses Bromid, ebenso das entsprechende Ammoniumsalz, ist zuerst von NICKLÈS[3] beschrieben worden. Nach den Angaben dieses Autors existiert aufserdem ein Ammoniumsalz $TlBr_3.NH_4Br.4H_2O$, während WILLM[4] ein solches mit fünf Molekülen Wasser beschreibt. Aufserdem will RAMMELSBERG[5] eine Verbindung $2TlBr_3.3KBr.3H_2O$ erhalten haben. Nach Darstellung und Eigenschaften zu urteilen, hat RAMMELSBERG wohl das Salz $TlBr_3.KBr.2H_2O$ in Händen

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3** (1870), 360.
[2] *Lieb. Ann.* **244** (1888), 329.
[3] *Compt. rend.* **58** (1864), 537.
[4] *Bull. soc. chim.* [2] **2** (1864), 89.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3** (1870), 360.

gehabt. Analysen der fraglichen Verbindung finden sich in der citierten Abhandlung nicht.

Das Doppelbromid $TlBr_3.KBr.2H_2O$ scheidet sich in grofsen rhombischen Tafeln ab, wenn man eine Lösung von $TlBr_3$ (aus TlBr und Brom) mit einem Molekül KBr versetzt und im Vakuum verdunsten läfst.

1. 0.7252 g ergaben 0.2802 g Tl_2O_3.
2. 0.7859 g „ 0.9784 g AgBr.
3. 1.6810 g „ 0.2467 g K_2SO_4.

Berechnet für $KTlBr_4.2H_2O$:		Gefunden:
Tl	= 34.06 %	34.56 %
Br	= 53.42	52.97
K	= 6.51	6.52
H_2O	= 6.01	5.95
	100.00 %	100.00 %

Das Kaliumgoldbromid hat die analoge Zusammensetzung $AuBr_3.KBr.2H_2O$; ebenso entspricht auch das von Willm (l. c.) und von Johnson[1] dargestellte Thalliumkaliumjodid $TlJ_3.KJ$ dem Goldsalze $AuJ_3.KJ$. Bei dem von Rammelsberg beschriebenen Jodid $2TlJ_3.3KJ.3H_2O$ vermifst man, ebenso wie bei dem entsprechenden Bromid, in der citierten Originalarbeit die analytische Kontrolle.

Entwässerung der Doppelsalze.

Die Zusammensetzung und der Krystallwassergehalt der vorstehend beschriebenen Kaliumdoppelsalze wurde von neuem festgestellt, weil die früheren Angaben über dieselben sich in einigen Punkten widersprechen. Für das Studium der Entwässerung wurden als Repräsentanten der drei Typen

1. $TlX_3.3RX$; 2. $TlX_3.2RX$; 3. $TlX_3.RX$

die drei Doppelsalze

$TlCl_3.3KCl.2H_2O$; $TlCl_3.2KCl.2H_2O$ und $TlBr_3.KBr.2H_2O$

ausgewählt.

1. **$TlCl_3.3KCl.2H_2O$.**

Dieses Doppelsalz giebt im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, leichter beim Erhitzen auf 50—60°, zwei Moleküle Wasser

[1] *Journ. chem. Soc.* **33** (1878), 183.

ab, verwandelt sich also in $TlCl_3.3KCl$. Erhitzt man das entwässerte Salz weiter, so tritt Reduktion ein.

2.265 g verloren 0.1440 g H_2O.
Berechnet für $2H_2O$ 0.1449 g.

2. **$TlCl_3.2KCl.2H_2O$.**

Dieses Salz giebt beim Erhitzen auf 50—60° und im Vakuumexsiccator nur ein Molekül Wasser ab. Weitergehende Entwässerung führt auch hier zu Reduktion.

4.0065 g verloren 0.1420 g H_2O
Berechnet für $1H_2O$ 0.1456 g.

3. **$TlBr_3.KBr.2H_2O$.**

Eine Entwässerung dieses Salzes ist nicht möglich, ohne dafs zugleich Bromabgabe erfolgt. Letztere tritt schon beim Verwittern der Krystalle an der Luft ein, wobei die Flächen rauh werden und sich mit einer Schicht von hellgelbem Bromür bedecken. Die theoretische Bedeutung dieser Entwässerungsversuche ist in der Einleitung diskutiert worden.

Unvollkommene Fällung des Chlors in salpetersauren Lösungen von $TlCl_3$.

Fällt man eine wässerige Lösung von $TlCl_3$ mit einem Überschufs von Silbernitrat in der Kälte, so erhält man einen hellbraunen Niederschlag, der ein Gemisch von Chlorsilber und Thalliumhydroxyd ist. Letzteres verdankt seine Fällung dem Umstande, dafs das durch die Umsetzung gebildete Thallinitrat bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig ist und sofort vollkommen hydrolysiert wird. Säuert man an, so geht das Thalliumoxyd in Lösung. Das zurückbleibende AgCl entspricht jedoch nicht vollkommen dem Betrage des vorhandenen Chlors; es bleibt vielmehr meist um 2 bis 3 % hinter demselben zurück. Viel auffallender wird der Fehlbetrag an Chlor, wenn man die zur Fällung nötige Menge Silbernitrat nicht auf einmal zugiebt, sondern in sehr verdünnter Lösung unter Umrühren tropfenweise in die salpetersaure Lösuug des Thalliumchlorids einfliefsen läfst. Es wurde zu diesem Zwecke eine $^1/_{10}$-Normallösung von $AgNO_3$ benutzt und in der Weise verfahren, dafs mehr als die theoretisch berechnete Menge zugegeben und der unverbrauchte Überschufs mit Rhodanammonlösung nach Volhard

zurücktitriert wurde. Ich gebe in folgendem die Resultate von einigen dieser Versuche:

1. $TlCl_3$-Lösung: 50 ccm, enthaltend 0.5062 g $TlCl_3$ = 0.1733 g Cl[1].
   Gefunden Cl: 0.1204 g.
   In Prozenten der vorhandenen Menge Cl: **69.4** %.
2. $TlCl_3$-Lösung: 25 ccm enthaltend 0.2531 g $TlCl_3$ = 0.0866 g Cl.
   Gefunden Cl: 0.05429 g.
   In Prozenten der vorhandenen Menge Cl: **62.7** %.

In beiden Fällen wurden also ungefähr $^2/_3$ des Gesamtchlorgehaltes durch Silbernitrat gefällt. Aus diesem Ergebnis sollen jedoch noch keine definitiven Schlüsse quantitativer Natur gezogen werden; sie haben vorläufig nur qualitativen Wert; ich behalte mir vor, diese interessanten Verhältnisse in einer gröfseren Versuchsreihe, bei der auch Konzentration und Säuregehalt der Lösungen Berücksichtigung finden werden, eingehender quantitativ zu studieren.

Filtriert man den Chlorsilberniederschlag ab und erhitzt das Filtrat, so tritt nur eine leichte Trübung von AgCl ein, die beim Sieden der Flüssigkeit wieder vollkommen verschwindet. Es fällt also, gegen die Erwartung, der in Lösung gebliebene Rest des Chlors nicht aus, auch wenn man einen gröfseren Überschufs von Silbernitrat zusetzt. Fügt man aber zu der klaren Lösung schweflige Säure und einen Überschufs von Salpetersäure — um die Bildung von Silbersulfat zu verhindern —, so scheidet sich das Chlorsilber sofort ab. Auch nach dem vollständigen Eindampfen der klaren Lösung findet man das Chlorsilber im Rückstande.

Die Ausfällung des Chlorsilbers durch Zusatz von schwefliger Säure könnte zu dem Schlusse verleiten, dafs das der Fällung mit $AgNO_3$ ursprünglich entgangene Chlor in der Form eines komplexen Thalliumsilberchlorids sich in Lösung befände, welches dann mit schwefliger Säure reduziert und gespalten wurde. Wie aber bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde, ist die Existenzmöglichkeit eines solchen Komplexes in Lösung nicht wahrscheinlich. Ich glaube vielmehr, dafs die partielle Fällbarkeit des $TlCl_3$ in der Kälte auf einer Dissoziation in TlCl und Cl_2 beruht. Wie in diesem Falle die Ausfällung des AgCl durch die schweflige Säure zu erklären ist, müssen weitere Versuche lehren. Ich beabsichtige, diese Fällungsversuche auch auf die Chloride anderer dreiwertiger Metalle auszudehnen.

---

[1] Gewichtsanalytisch bestimmt.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf die beiden Doppelsalze $TlCl_3.3KCl.2H_2O$ und $TlCl_3.2KCl.2H_2O$:

1. **$TlCl_3.3KCl.2H_2O$.**

0.1462 g des Salzes, in Wasser gelöst und mit viel Salpetersäure versetzt, verbrauchten bei der Titration nach VOLHARD

0.1245 g Ag = 0.0408 g Cl = 21.07 % Cl.

Theoretisch für $K_3TlCl_6.2aq$ 37.30 %.

Es wurde also etwas mehr als die Hälfte des Gesamtchlors gefällt.

2. **$TlCl_3.2KCl.2H_2O$.**

Gefunden bei 3 Titrationen:

28.4 %; 26.9 %; 25.8 % Cl.

Berechnet 35.7 %.

Der Betrag des gefällten Chlors erreicht hier $^4/_5$ des Gesamtchlorgehaltes.

Die folgenden Versuche sind zum gröfseren Teile von C. WIEGAND ausgeführt worden; die detaillierte Beschreibung derselben findet sich in seiner Dissertation: „Über Halogenverbindungen des Thalliums". Berlin 1899.

Doppelsalze und additionelle Verbindungen des Thalliumchlorids mit organischen Basen.

$TlCl_3$ und $TlBr_3$ vermögen sich mit Ammoniak zu weifsen krystallinischen Verbindungen, $TlCl_3.3NH_3$ und $TlBr_3.3HN_3$, zu vereinigen, welche durch Wasser unter Abscheidung von Tl_2O_3 und Bildung von Ammoniumsalz zersetzt werden.[1] Viel beständiger ist die entsprechende Pyridinverbindung.

Thalliumchloridtripyridin, $TlCl_3.3C_5H_5N$.

Versetzt man eine wässerige Lösung von $TlCl_3$ mit Pyridin, so fällt ein dicker, weifser, krystallinischer Niederschlag aus, der mit Äther ausgewaschen und am besten aus einem geeigneten Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert wird. Man erhält so sehr schön ausgebildete Krystalle der Pyridinverbindung. Sie sind in

---

[1] WILLM, *Jahresber.* **1863**, 251; *Bull. soc. chim.* [2] **2**, 89.

Wasser ziemlich löslich, sehr leicht in Alkohol, schwer löslich in Äther. Man kann sie auch aus einer ätherischen Lösung von $TlCl_3$ durch Fällung mit Pyridin gewinnen.

1. 0.7029 g ergaben 0.2977 g Tl_2O_3.
2. 0.6281 g „ 0.5057 g AgCl.

Berechnet für $TlCl_3.3\,Pyr$:		Gefunden:
Tl	= 37.29 %	37.89 %
Cl	= 19.38	19.95
Pyr	= 43.33	42.16
	100.00 %	100.00 %

Eine Oxydabscheidung tritt in wässeriger Lösung erst bei sehr starker Verdünnung ein. Das Pyridinthalliumchlorid dürfte die gegen Wasser beständigste Thalliverbindung sein.

Geschieht die Einwirkung des Pyridins auf Thalliumchlorid bei Gegenwart von HCl, so bilden sich Doppelsalze mit einem oder drei Molekülen Pyridinchlorhydrat, je nachdem sich die Einwirkung in wässeriger oder ätherischer Lösung vollzieht.

Thalliumchloridmonopyridinchlorid, $TlCl_3.C_5H_5NHCl$.

Wird Thalliumchlorid in wässeriger Lösung mit Salzsäure und Pyridin versetzt, so fällt ein dichter, krystallinischer Niederschlag aus, der, aus Wasser umkrystallisiert, sich in weifsen Blättchen abscheidet.

1. 0.8961 g ergaben 0.4824 g Tl_2O_3.
2. 0.6233 g „ 0.8317 g AgCl.

Berechnet für $TlCl_3.Pyr.HCl$:		Gefunden:
Tl	= 47.8 %	48.16 %
Cl	= 33.3	33.76
Pyr.H	= 18.9	18.08
	100.00 %	100.00 %

Thalliumchloridtripyridinchlorid, $TlCl_3.3C_5H_5NHCl$.

Löst man $TlCl_3$ in salzsäurehaltigem, wasserfreiem Äther und fügt Pyridin hinzu, so erstarrt die Lösung zu einem Brei feiner weifser Nadeln, welche, aus Wasser umkrystallisiert, grofse glänzende Prismen bilden.

1. 0.5358 g ergaben 0.2559 g Tl_2O_3.
2. 0.8281 g „ 1.0782 g AgCl.

Berechnet für $TlCl_3.3$Pyr.HCl:		Gefunden:
Tl	= 31.06 %	32.94 %
Cl	= 32.42	32.19
Pyr.H	= 36.52	34.87
	100.00 %	100.00 %

Auf Anilin wirkt $TlCl_3$ in wässeriger Lösung sofort energisch oxydierend ein; es scheiden sich infolgedessen grünschwarze Oxydationsprodukte ab.

Thalliumchloridtrianilinchlorid, $TlCl_3.3(C_6H_5NH_2.HCl)$.

In salzsaurer Lösung geht die oxydierende Einwirkung von $TlCl_3$ auf Anilin nur langsam vor sich und es gelingt bei schnellem Abkühlen der gemischten Lösungen, ein Anilindoppelsalz obiger Zusammensetzung in Form weifser, flimmernder Blättchen abzuscheiden. Läfst man dieselben längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so färben sie sich grün und schliefslich schwarz. Hierbei wird Thalliumchlorürchlorid gebildet, welches sich beim Auslaugen der schwarzen Masse mit heifsem Wasser löst und sich aus der erkaltenden Lösung in gelben, flimmernden Blättchen abscheidet. Die trockenen Krystalle des Anilindoppelsalzes halten sich im Exsiccator einige Tage unverändert, unterliegen aber nach längerer Zeit ebenfalls der Oxydation unter Grünfärbung.

Zum Zwecke der Analyse mufste die Verbindung im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure zersetzt werden, da bei der üblichen Art der Analyse das Anilin störend einwirkte.

1. 0.3630 g ergaben 0.1146 g Tl_2O_3.
2. 0.1903 g „ 0.2252 g AgCl.

Berechnet für $TlCl_3.3$An.HCl:		Gefunden:
Tl	= 29.18 %	28.24 %
Cl	= 30.47	29.26
An.H	= 40.34	42.50
	100.00 %	100.00 %

Einwirkung von Mono-, Di-, Triäthylamin und von Tetramethylammoniumchlorid auf $TlCl_3$.

Diese Basen fällen gemäfs ihrer aufserordentlich starken Basizität aus den wässerigen, alkoholischen und ätherischen Lösungen des Thalliumchlorids das Thalliumoxyd sofort quantitativ aus. In salz-

saurer Lösung bilden Mono- und Diäthylamin schön krystallisierende Doppelsalze, und zwar vereinigen sich mit einem Molekül $TlCl_3$ drei Moleküle der primären und zwei der sekundären Base. Mit Triäthylamin und Tetramethylammoniumchlorid konnten keine krystallisierten Doppelsalze erhalten werden.

Thalliumchloridtrimonoäthylaminchlorid, $TlCl_3.3(C_2H_5NH_2.HCl)$.

Das Doppelsalz bildet beim langsamen Krystallisieren aus der wässerigen Lösung von $TlCl_3$ und dem Chlorhydrat der Base farblose hexagonale Prismen oder bei sehr langsamer Krystallisation breite Tafeln. An der Luft zieht es Wasser an und zerfliefst. Schmelzpunkt 178°.

1. 0.7866 g ergaben 0.3210 g Tl_2O_3.
2. 0.6358 g „ 0.9918 g AgCl.

Berechnet für $TlCl_3.3$ Äth.HCl:		Gefunden:
Tl	= 36.75 %	36.51 %
Cl	= 38.38	38.66
Äth.H	= 24.87	24.83
	100.00 %	100.00 %

Thalliumchloriddidiäthylaminchlorid, $TlCl_3.2[(C_2H_5)_2NH.HCl]$.

Die Verbindung ähnelt dem Monoäthylaminsalz in Aussehen und Krystallform. Schmelzpunkt 112°.

1. 1.1607 g ergaben 0.4979 g Tl_2O_3.
2. 0.7695 g „ 1.4524 g AgCl.

Berechnet für $TlCl_3.2$ Diäth.HCl:		Gefunden:
Tl	= 38.54 %	38.08 %
Cl	= 33.45	32.77
Diäth.H	= 28.01	29.15
	100.00 %	100.00 %

C. Reduktionsprodukte des Thalliumchlorids.

Thalliumchloridchlorür, $TlCl_3.3TlCl$.

Wie schon aus den älteren Angaben von Lamy,[1] Crookes,[2] Willm[3] und Werther[4] hervorgeht, vermag $TlCl_3$ in verschiedenen

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] **67** (1863), 385.
[2] *Chem. News* **8** (1863), 1.
[3] *Ann. Chim. Phys.* [4] **5** (1865), 5.
[4] *Journ. prakt. Chem.* **91** (1864), 385.

Verhältnissen mit TlCl zusammen zu krystallisieren. Abgesehen von einer Reihe von „Zufallsprodukten", kehrt aber stets als offenbar beständigster Komplex die Verbindung $TlCl_3.3TlCl$ wieder. Sie entspricht den Alkalidoppelsalzen vom Typus $TlCl_3.3KCl$. Die Darstellung geschieht nach Lamy durch Erhitzen von Thallium im Chlorstrom, nach Crookes und Church durch Lösen von Tl oder TlCl in Königswasser, Verdampfen der Säure und Erhitzen des Rückstandes, nach Willm durch Fällung eines Gemisches von Thalliumoxyd und -oxydulsalz mit HCl.

Hierzu ist zu bemerken, dafs nach zahlreichen Versuchen, die nach diesen Richtungen unternommen wurden, alle diese Methoden nicht mit Sicherheit zum Ziele führen. Insbesondere liefern die Verfahren von Lamy und von Crookes, je nach der Temperatur, die man beim Erhitzen anwendet, Produkte mit ganz verschiedenem Chlorürgehalt. Schon Werther hat auf diesem Wege neben der Verbindung $TlCl_3.3TlCl$ eine Reihe chloridreicherer Körper erhalten ($4TlCl_3.3TlCl$; $15TlCl_3.1TlCl$ etc.). Dafs die Reduktion beim Erhitzen von $TlCl_3$ unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen bis zur Bildung von $TlCl_3.3TlCl$ fortschreitet, ist zweifellos. Diese Bedingungen sind aber schwer zu kontrollieren. Dasselbe gilt auch von der Behandlung wässeriger Thalliumchloridlösungen mit schwach reduzierenden Agentien, wie Oxalsäure oder Wasserstoffsuperoxyd. In allen Fällen krystallisieren aus der wässerigen Lösung die charakteristischen, sechsseitigen dünnen Blättchen, und zwar sind die der Verbindung $TlCl_3.3TlCl$ am dunkelsten gelb gefärbt, die chloridreicheren heller bis fast weifs. Beim Chlorieren von TlCl unter Wasser erhält man mit fortschreitender Chloraufnahme eine ganze Reihe solcher Produkte. Chlorürreichere Komplexe als $TlCl_3.3TlCl$ lassen sich aber auf keine Weise gewinnen. Man erält daher stets diese Grenzverbindung, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung von $TlCl_3$, die man mit etwas Salpetersäure ansäuert, mit frisch gefälltem TlCl in der Siedehitze absättigt; sie nimmt hierbei genau drei Moleküle TlCl auf. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheiden sich die zitronengelben Blättchen von $TlCl_3.3TlCl$, die ganze Flüssigkeit erfüllend, ab.

a) Berechnet für Tl_4Cl_6:	Gefunden:
Tl = 79.34 %	79.29 %
Cl = 20.66	20.50
100.00 %	99.79 %

b) Bestimmung des dreiwertigen Tl:

Berechnet: Tl = 19.7 % Gefunden: 20.31 %.

Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich, die Lösung ist fast vollkommen farblos. Beim Umkrystallisieren aus Wasser scheidet sich — besonders aus verdünnteren Lösungen — zuerst ein Gemisch von $TlCl_3.3TlCl$ mit Chlorür ab, dann folgen hellere, chloridreichere Fraktionen und schliefslich bleibt freies Chlorid in Lösung. Diese Zersetzung kann man durch Zusatz von Salpetersäure verhindern.

In der Einleitung wurde dargelegt, dafs man die Verbindungen von $TlCl_3$ mit TlCl am besten als feste Lösungen auffafst und dafs in der kontinuierlichen Reihe derselben der Komplex $TlCl_3.3TlCl$ die gesättigte Lösung repräsentiert.

Die Verbindung $TlCl_3.TlCl$ von Lamy.

Nach Lamy (l. c.) erhält man durch Erhitzen von Thallium oder Thalliumchlorür im Chlorstrom bei niedriger Temperatur eine blafsgelbe, zerfliefsliche, leicht schmelzbare Masse der Zusammensetzung $TlCl_3.TlCl$. Man kann nun nach der Arbeitsweise von Lamy allerdings eine krystallinische Masse gewinnen, die annähernd dem Reduktionsstadium entspricht, welches obige Formel bezeichnet; ob dieselbe aber als konstant zusammengesetzte Verbindung zu betrachten ist, erscheint mir zweifelhaft. Ich versuchte, dieselbe durch reduzierendes Erhitzen von reinem, wasserfreiem $TlCl_3$ auf 100° zu erhalten, wobei der Chlorverlust durch häufige Wägungen kontrolliert wurde. Nachdem die theoretische Gewichtsabnahme erreicht war, schieden sich aus der Schmelze die bekannten hellgelben Blättchen aus, die sich schon äufserlich als eine von den vielen „Lösungen“ von TlCl in $TlCl_3$ charakterisierten. Auch schreitet die Reduktion bei weiterem Erhitzen kontinuierlich zu chlorürreicheren Gemischen weiter fort. Wie in der Einleitung besprochen und weiter unten gezeigt wird, kommen den Verbindungen vom Typus $TlX_3.TlX$ ganz besondere krystallographische und chemische Eigenschaften zu, die sie von den „Lösungen“ vom Blättchentypus durchaus unterscheiden. Der Komplex $TlCl_3.TlCl$ nimmt also unter der Reihe der Mischungen von $TlCl_3$ mit TlCl keine Sonderstellung als „chemische Verbindung“ ein. Im Zusammenhange hiermit ist daran zu erinnern, dafs auch ein Doppelsalz $TlCl_3.KCl$ nicht zu erhalten ist.

D. Thalliumbromid.

$TlBr_3.H_2O$.

Reines Thalliumbromid ist bisher noch nicht dargestellt worden. Nicklès[1] erhielt es nur in Lösung und in der Form von Doppelsalzen, Willm[2] versuchte zwar die Isolierung, gewann aber nur ein unreines Produkt. Thatsächlich ist es schwierig, ein reines Bromid zu erhalten, da es sich schon in konzentrierter Lösung bei Abwesenheit von überschüssigem Brom zu reduzieren beginnt. Löst man reines Thalliumbromür unter Schütteln in der Kälte in Bromwasser und verdunstet dann die Lösung von Tribromid im Vakuum, so scheiden sich, wenn die Lösung anfängt, dickflüssig zu werden, zuerst haarfeine gelbe Nadeln ab; sehr bald beginnt dann eine immer stärker werdende Entwickelung von Brom; die Nadeln verwandeln sich dabei allmählich in gelbe kompakte Krystalle, deren Bildung so lange fortschreitet, als die Bromentwickelung anhält. Die erst ausgeschiedenen feinen Nadeln lassen sich vermehren, wenn man durch zeitweisen Zusatz von kleinen Mengen Brom ihre Reduktion vermeidet. Entfernt man sie mit dem Spatel aus der Mutterlauge, trocknet sie schnell auf Thon und analysiert sie sofort, so zeigen sie die Zusammensetzung $TlBr_3.H_2O$. Infolge der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz und ihrer äufserst leichten Zersetzbarkeit ist der gefundene Prozentwert für Brom etwas zu niedrig, der Wert für Thallium zu hoch.

1. 0.3078 g ergaben 0·1548 g Tl_2O_3.
2. 0.3078 g „ 0.3703 g AgBr.

Berechnet für $TlBr_3.H_2O$:		Gefunden:
Tl	= 44.15 %	45.00 %
Br	= 51.95	51.21
H_2O	= 3.90	3.79
	100.00 %	100.00 %

Das Bromid ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

Thalliumbromidbromür, $TlBr_3TlBr = Tl.TlBr_4$.

Willm (l. c.) beschreibt eine Verbindung dieser Zusammensetzung, die er durch Auflösen von TlBr in der Lösung von $TlBr_3$

[1] *Journ. Pharm.* [4] **1** (1865), 26.

[2] *Bull. soc. chim.* [2] **2** (1864), 89.

oder durch partielle Reduktion von $TlBr_3$ in siedender Lösung erhalten haben will. Ich habe auf diese Weise niemals etwas anderes erhalten können, als die charakteristischen roten Blättchen von $TlBr_3.3TlBr$, meist untermischt mit Bromür. Die Angaben von Willm sind allerdings sehr kurz und unklar gehalten, so dafs die Art seiner Arbeitsweise zweifelhaft bleibt.

Läfst man die Lösung des Thalliumbromids — erhalten aus TlBr und Bromwasser — im Vakuum verdunsten, bis kein Brom mehr abgegeben wird, so zeigen die in der sirupösen Mutterlauge ausgeschiedenen gelben rhombischen Krystalle die Zusammensetzung $TlBr_3.TlBr$.

a) 1.2492 g ergaben 0.7844 g Tl_2O_3
0.8100 g „ 0.8418 g AgBr
0.9738 g „ 1.0026 g AgBr.

Berechnet für Tl_2Br_4:		Gefunden:	
Tl = 56.05 %	56.29 %	—	
Br = 43.95	43.82	43.23 %	
100.00 %	100.11 %		

b) Bestimmung des dreiwertigen Tl: 0.9633 g ergaben 0.3108 g Tl_2O_3.

Berechnet: 28.03 %. Gefunden: 28.86 %.

Den Krystallen ist auch im trockenen Zustande ein eigentümlich aromatischer Geruch eigen, den auch die noch zu besprechenden Chlorobromide dieses Typus zeigen. Wahrscheinlich rührt derselbe von äufserst geringen Mengen Brom her, die an der Luft abgegeben werden.

Beim Übergiefsen mit Wasser werden die Krystalle unter Zurücklassung von amorphem Bromür zersetzt. Erhitzt man zum Sieden, bis sich alles auflöst, so krystallisieren beim Erkalten aus der vollkommen farblosen Lösung, je nach der Konzentration, hell- bis dunkelrote, golden schimmernde Blättchen, bromürreicherer Verbindungen von $TlBr_3$ mit TlBr, häufig untermischt mit abgespaltenem, amorphem Bromür. Das Thalliumbromid bildet also mit Thalliumbromür eine Reihe von „Mischungen“ oder „Lösungen“, die denselben krystallographischen Habitus zeigen, wie die entsprechenden Verbindungen von $TlCl_3$ mit TlCl. Während sich aber bei jenen das Mischungsverhältnis $TlCl_3.TlCl$ in keiner Weise von den anderen Gliedern der Reihe unterschied, charakterisiert sich unter den Bromidbromüren die Verbindung $TlBr_3.TlBr$ durch Bildungsweise, Krystallform und ihr Verhalten gegen Wasser als von den anderen gesonderte chemische Verbindung.

Es liegt nahe, $Tl.TlBr_4$, gerade wie das entsprechende Kaliumsalz $K.TlBr_4 + 2H_2O$, als Thallosalz einer Thallibromidbromwasserstoffsäure

$$HTlBr_4$$

aufzufassen; eine solche liefs sich jedoch durch Versetzen einer Lösung von $TlBr_3$ mit Bromwasserstoffsäure nicht erhalten; es blieb beim Verdunsten ein nicht krystallisierender Sirup zurück.

Bezüglich der Verbindung $TlBr_3.3TlBr$ habe ich den Angaben von Willm (l. c.) nichts hinzuzufügen. Man erhält sie am leichtesten durch Absättigen einer heifsen Lösung von $TlBr_3$ mit TlBr. Die roten Blättchen zersetzen sich beim Umkrystallisieren noch leichter als die gelben des entsprechenden Chlorids $TlCl_3.3TlCl$.

Thalliumbromidäther.

Bromiert man TlBr unter wasserfreiem Äther, so scheidet sich ein schweres rotes Öl ab, während der überstehende Äther farblos bleibt. Dabei entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoffsäure, offenbar infolge der Einwirkung des Broms auf den Äther, wobei das Thalliumsalz als energischer Bromüberträger wirkt. Beim Einstellen in eine Kältemischung erstarrt das Öl zu einem Brei feiner gelber Nadeln, die bei Zimmertemperatur schmelzen und zerfliefsen. Die Verbindung scheint nicht mit der von Nicklès erhaltenen $TlBr_3.3C_4H_{10}O$, identisch zu sein.

E. Chlorobromide.

1. Einwirkung von TlBr auf TlCl — $TlCl_3.2TlBr.TlCl$.

Eine Verbindung $TlCl_3.3TlBr$, analog $TlCl_3.3TlCl$, läfst sich durch Lösen von TlBr in einer $TlCl_3$-Lösung nicht erhalten. Ein Teil des Chlorids wirkt nämlich oxydierend auf das Bromür ein; hierdurch wird Bromid und Chlorür gebildet. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten orangegelbe, lebhaft schillernde Blättchen ab, welche der Analyse nach TlBr und TlCl neben $TlCl_3$ enthalten. Da $^1/_4$ des Gesamtthalliums in der dreiwertigen Form vorhanden ist, so mufs der Verbindung die Formel $TlCl_3.2TlBr.TlCl$ zukommen. Es liegt hier nach der in der Einleitung entwickelten Anschauung eine Verbindung von $TlCl_3$ mit einer isomorphen Mischung von TlCl und TlBr vor.

1. 0.6660 g ergaben 0.5440 g Tl_2O_3.
2. 0.7710 g „ 0.6444 g AgCl + AgBr, in AgCl übergeführt 0.5814 g AgCl.

Berechnet für $Tl_4Br_2Cl_4$:	Gefunden:
Tl = 72.9 %	73.21 %
Br = 14.4	14.68
Cl = 12.7	12.13
100.00 %	100.02 %

Bestimmung des dreiwertigen Tl:

0.7894 g ergaben 0.1528 g Tl_2O_3.

Berechnet: Tl = 18.22; Gefunden: 17.32 %

Die Verbindung zeigt sich beim Umkrystallisieren ziemlich beständig.

2. Einwirkung von TlCl auf $TlBr_3$ — $TlBr_3.2TlCl.TlBr$.

Eine siedende Lösung von $TlBr_3$ wurde mit TlCl abgesättigt und vom Ungelösten abfiltriert. Aus der Lösung schieden sich dunkelrote, goldig flimmernde Blättchen ab.

1. 1.0856 g ergaben 0.8129 g Tl_2O_3.
2. 0.9070 g „ 0.7764 g AgCl + AgBr in AgCl übergeführt 0.6378 g AgCl.

Berechnet für $Tl_4Br_4Cl_2$:	Gefunden:
Tl = 67.6 %	67.00 %
Br = 26.6	27.45
Cl = 5.8	5.21
100.00 %	99.66 %

Diese Mischung wird durch Wasser viel leichter zersetzt, wie die vorstehend unter 1 beschriebene, welche Chlorid enthält. Beim Umkrystallisieren scheidet sich infolge der partiellen Reduktion des Bromids viel Bromür und Chlorür ab und es krystallisieren, je nach der Schnelligkeit des Abkühlens und der Konzentration der Lösung, verschieden zusammengesetzte isomorphe Gemenge aus.

Versucht man, in einer Lösung von $TlCl_3$ oder $TlBr_3$ Thalliumjodür aufzulösen, so wird sofort durch die oxydierende Wirkung des Halogenids Jod frei; es scheiden sich, je nach der Dauer der Einwirkung, Chlorürchloride resp. Bromürbromide mit wenig TlJ in isomorpher Vertretung ab und schliefslich bleiben als Endprodukte der Einwirkung TlCl und Jod resp. TlBr und Jod übrig.

Einwirkung von Brom auf TlCl und von Chlor auf TlBr.

Diese Reaktionen verlaufen in zwei Phasen; es werden zunächst, wie auch bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorür, von Brom auf

Bromür, schwer lösliche Zwischenprodukte gebildet, welche dem hexagonalen „Blättchentypus“ angehören, mit fortschreitender Oxydation tritt dann vollständige Lösung ein und beim Verdunsten scheiden sich unter Freiwerden von Brom rhombische Krystalle von Verbindungen ab, die dem Typus

$$TlX_3.TlX$$

angehören, Analoga von $TlBr_3.TlBr$, die aber Chlor und Brom gleichzeitig enthalten.

a) **Einwirkung von Brom auf TlCl.** Zwischenprodukt: $TlCl_3.2TlBr.TlCl$ (?) — Endprodukt: $(TlCl_3.TlCl).2(TlBr_3.TlBr)$.

Suspendiert man frisch gefälltes TlCl in der dreifachen Menge Wasser und fügt unter starkem Schütteln Brom zu, so färbt sich der weifse Niederschlag allmählich, unter Verschwinden des Broms, immer intensiver gelb, bis ein Punkt erreicht ist, bei dem die Intensität der Färbung wieder abzunehmen beginnt. Bei einiger Übung gelingt es den Bromzusatz so zu bemessen, dafs das Maximum der Färbung gerade erreicht wird. Der so erhaltene hochorangegelbe Körper erweist sich unter der Lupe als fast völlig homogen. Seine Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $TlCl_3.2TlBr.2TlCl$. Fast genau $^1/_5$ des Gesamtthalliums ist in der Oxydform vorhanden. Da jedoch in allen anderen beobachteten Fällen ein Molekül Halogenid niemals mehr als drei Moleküle Halogenür zu binden vermochte, so liegt hier wohl ein Gemisch des Komplexes $TlCl_3.2TlBr.TlCl$ mit überschüssigem TlCl vor. Beim Umkrystallisieren des Produktes wird Chlorür und Bromür abgeschieden und es krystallisieren orangefarbene Blättchen, deren Analyse kein rationales Verhältnis zwischen Chlor und Brom erkennen lassen.[1] Man hat es hier offenbar mit einer isomorphen Mischung $TlCl_3.3TlX$ zu thun, in der TlCl und TlBr sich in nicht molekularem Verhältnis vertreten.

Setzt man die Bromierung des Chlorürs bis zur vollständigen Lösung fort und läfst im Vakuum verdunsten, so scheiden sich, wenn die Lösung beginnt, dickflüssig zu werden, unter dauernder Entwickelung von Brom derbe, hellgelbe Krystalle ab. Der Vor-

---

[1] Die analytischen Daten sind bei C. Wiegand: „Über Halogenverb. des Thalliums“. Inaug.-Diss. Berlin 1899 ausführlich wiedergegeben.

gang verläuft also völlig analog dem bei der Bildung von $Tl.TlBr_4$ beobachteten. Die in der sirupösen Lauge befindlichen Krystalle werden mit wenig Bromwasser übergossen und dann mit dem Spatel herausgenommen.

1. 1.1855 g ergaben 0.8165 g Tl_2O_3.
2. 0.6500 g „ 0.4480 g Tl_2O_3.

1. 0.9990 g ergaben 1.0190 g AgCl + AgBr;
   in AgCl übergeführt 0.8468 g AgCl.
2. 0.5639 g ergaben 0.5830 g AgCl + AgBr;
   in AgCl übergeführt 0.4846 g AgCl.

Berechnet für $Tl_3Br_4Cl_2$:		Gefunden:
Tl = 61.02 %	61.58	61.66 %
Br = 31.70	30.97	31.35
Cl = 7.08	7.23	7.36
100.00 %	99.78 %	100.37 %

Bestimmung des dreiwertigen Tl:

1.2898 g ergaben 0.4777 g Tl_2O_3.

Berechnet: 30.51 % Tl. Gefunden: 32.38 %.

Die empirische Formel der Verbindung kann man am einfachsten in $2(TlBr_3.TlBr)(TlCl_3.TlCl)$ auflösen. Es ist dabei bemerkenswert, dafs der Komplex $TlCl_3.TlCl$, welcher im freien Zustande nicht erhalten werden konnte, im Verein mit $Tl.TlBr_4$ existenzfähig ist. Offenbar verdankt er in diesem Falle seine Bildung einer sekundären Reaktion. Die Lösung, welche man bei der Oxydation von TlCl mit Brom erhält, enthält zunächst nur $TlCl_3$ und $TlBr_3$ nebeneinander; es tritt dann bei einer bestimmten Konzentration Zersetzung von $TlBr_3$ ein, die immer weiter fortschreitet, während in einer parallel verlaufenden Einwirkung das gebildete TlBr durch $TlCl_3$ partiell wieder oxydiert wird, wodurch die Bildung von $TlCl_3.TlCl$ unter diesen Bedingungen verständlich wird. Diese Einwirkung des gelösten $TlCl_3$ auf das gebildete TlBr ist ja oben unter E. 1. als experimentell nachweisbar bereits erörtert worden.

Löst man die gelben Krystalle des Chlorobromids durch Kochen mit Wasser, so erleiden sie analoge Zersetzung, wie die der Verbindung $Tl.TlBr_4$. Wie diese im Sinne der Gleichung:

$$3(TlBr_3.TlBr) = TlBr_3.3\,TlBr + 2\,TlBr_3$$

zerfallen, so zersetzt sich das Chlorobromid nach:

$$2(TlBr_3.TlBr).(TlCl_3.TlCl) = TlCl_3.TlCl.2\,TlBr + TlBr_3.$$

Es tritt also Abspaltung von $TlBr_3$ ein, und da dieses in heifser, wässeriger Lösung leicht reduziert wird, so mischt sich den auskrystallisierenden roten Blättchen von $TlCl_3.TlCl.2TlBr$ noch überschüssiges TlBr bei, resp. ersetzt einen Teil des Chlorürs isomorph. Daher zeigen auch die Analysen der beim Kochen mit Wasser ausgeschiedenen roten Blättchen gegenüber den für $TlCl_3.2TlBr.TlCl$ berechneten Werten einen Mehrbetrag an Brom und einen Minderbetrag an Chlor und variieren auch bei den Präparaten verschiedener Darstellungen, aber stets doch in dem Sinne, dafs der Tl-Gehalt konstant bleibt, während Cl und Br sich wechselseitig vertreten:

Berechnet für $Tl_4Cl_4Br_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
Tl = 72.90 %	72.54	72.06	72.01 %
Br = 14.30	14.11	16.14	15.60
Cl = 12.80	12.72	11.73	12.00
100.00 %	99.37	99.93	99.61 %

b) **Einwirkung von Chlor auf TlBr.** Zwischenprodukt: $TlBr_3.TlBr.2TlCl$. Endprodukt: $2(TlCl_3.TlCl).(TlBr_3.TlBr)$.

Man leitet Chlorgas in eine Suspension von Thalliumbromür in wenig Wasser unter fortwährendem Umschütteln Blase für Blase ein. Hierbei vertieft sich die Färbung des Niederschlages bis zu einem schönen Rot, etwa von der Nüance des gefällten Quecksilberjodids. Bei weiterem Einleiten von Chlor nimmt die Färbung an Intensität wieder ab und der Niederschlag beginnt sich aufzulösen. Das tiefrote Pulver zeigte ungefähr die Zusammensetzung

$$TlBr_3.TlBr.2TlCl$$ [1]

doch war auch hier, wie die Analysen deutlich zeigten, überschüssiges Chlorür beigemengt, was im Hinblick auf die leichte Ersetzbarkeit des Broms durch Chlor verständlich ist. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes scheidet sich zuerst das am schwersten lösliche Bromür ab und es krystallisieren rote Blättchen, die in ihrer Zusammensetzung einer Verbindung $TlBr.3TlCl$ sehr nahe kommen. Es wurde im Mittel aus zwei Analysen gefunden:

Berechnet für $Tl_4Cl_3Br_3$:	Gefunden:
Tl = 70.22 %	70.73 %
Br = 20.65	20.15
Cl = 9.13	9.46
100.00 %	100.34 %

[1] Siehe C. Wiegand, l. c.

Die vollständige Chlorierung des Zwischenproduktes bis zur Lösung verlief genau wie in den früheren analogen Fällen. Es schieden sich schliefslich aus der eingedunsteten Lösung unter Bromentwickelung hellgelbe Krystalle vom Habitus der Verbindungsreihe $Tl.TlX_4$ aus, die die Zusammensetzung $Tl_3Br_2Cl_4 = 2(TlCl_3.TlCl)(TlBr_3.TlBr)$ zeigten.

0.5692 g ergaben 0.4242 g Tl_2O_3.
0.9294 g „ 0.9572 g AgCl + AgBr,
in AgCl übergeführt 0.8634 g AgCl.

Berechnet für $Tl_3Br_2Cl_4$:	Gefunden:
Tl = 66.96 %	66.67 %
Br = 17.51	18.13
Cl = 15.53	14.93
100.00 %	99.73 %

Auch die Zersetzung mit Wasser verlief in analoger Weise, wie bei dem unter a) behandelten Endprodukte der Bromierung von TlCl, indem sich $TlCl_3$ in Bindung mit einer isomorphen Mischung von TlCl und TlBr ausschied.

F. Thallinitrate.

Thallinitrat, $Tl(NO_3)_3.3H_2O$.

Durch Auflösen von Thalliumoxyd in konzentrierter Salpetersäure und Verdunsten der Lösung erhält man farblose, glänzende, zerfliefsliche Krystalle, welche durch Wasser sofort unter Abscheidung von Thalliumoxyd zersetzt werden und nach WILLM[1] ein Tetrahydrat, nach STRECKER[2] ein Trihydrat des Thallinitrats sind.

Ich fand bei der Analyse der auf dem angegebenen Wege erhaltenen Krystalle die Angaben von STRECKER bestätigt.

1. 0.4868 g ergaben 0.2496 g Tl_2O_3.
2. 0.8570 g mit $BaCO_3$ und Wasser gekocht, wobei die Salpetersäure als $Ba(NO_3)_2$ in Lösung geht, ergaben bei der Fällung des Filtrats mit H_2SO_4 0.6864 g $BaSO_4$ entsprechend 0.3657 g NO_3.
3. 0.1993 g wurden mit Eisenchlorür zersetzt und ergaben 30.5 ccm NO. $-t = 16.5°$; $b = 757$ mm = 0.04070 g NO bei 0° und 760 mm.

[1] *Ann. Chim. Phys.* [4] **5** (1865), 5.
[2] *Lieb. Ann.* **135** (1865), 207.

Berechnet für $Tl(NO_3)_2.3H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Tl = 45.95 %	45.98	—
NO_3 = 41.90	42.67	42.20 %
H_2O = 12.15	11.35	11.82
100.00 %	100.00	100.00 %

Die Krystalle des Thallinitrats zerfliefsen an der Luft und geben dabei Salpetersäure ab; ihre Lösung in Salpetersäure wirkt stark oxydierend; Quecksilberoxydulnitrat wird schon in der Kälte zu Quecksilberoxydnitrat oxydiert; aus der Lösung krystallisiert $TlNO_3$ aus.

In dem Bestreben, ein saures Thallinitrat darzustellen, analog dem Salpetersäuregoldnitrat von SCHOTTLÄNDER,[1] wurde bei 60° entwässertes Tl_2O_3 in rauchender Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten erstarrte die Lösung sofort zu einem Brei körniger Krystalle, die bei der Analyse ebenfalls die Zusammensetzung $Tl(NO_3)_3.3H_2O$ zeigten. Es erscheint bemerkenswert, dafs aus einem so eminent kondensierenden Lösungsmittel, wie Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52, ein Salz mit drei Molekülen Wasser auskrystallisiert; man darf daraus schliefsen, dafs das „Krystallwasser“ in diesem Falle einen integrierenden Bestandteil des Gesamtmoleküls bildet oder — um mit A. WERNER zu reden — dafs die „Koordinationszahl“ Sechs erfüllt sein mufs, um überhaupt die Bildung des Salzes zu ermöglichen.

Thallikaliumnitrat, $Tl(NO_3)_3.2KNO_3.H_2O$.

Es wurde bei 70° getrocknetes Thalliumoxyd (Tl_2O_3) in konzentrierter Salpetersäure (1.4) unter schwachem Erwärmen gelöst und auf ein Mol.-Gew. Tl_2O_3 vier Mol.-Gew. Salpeter zugefügt; beim Verdunsten über Schwefelsäure und Ätzkali krystallisierten grofse, wasserklare Krystalle der Doppelverbindung aus.

0.9507 g ergaben 0.3670 g Tl_2O_3.

0.2376 g ergaben, mit Eisenchlorür zersetzt, 46.4 ccm NO. — $t = 16°$, $b = 759$ mm = 42.87 ccm bei 0° und 760 mm = 0.0575 g NO.

0.9507 g ergaben 0.2763 g K_2SO_4.

---

[1] Inaug.-Diss. Würzburg 1884.

Berechnet für $Tl(NO_3)_5K_2.H_2O$:		Gefunden:
Tl	= 33.44 %	34.53 %
NO_3	= 50.82	50.04
K	= 12.80	13.02
H_2O	= 2.94	2.41
	100.00 %	100.00 %

Auch bei diesem Doppelsalze ist die Koordinationszahl Sechs erfüllt; zwei Moleküle Wasser des Nitrats $Tl(NO_3)_3.3H_2O$ sind durch zwei Moleküle KNO_3 ersetzt. Die Verbindung kann ebenfalls nicht entwässert werden, ohne zugleich Salpetersäure abzugeben. Wasser zersetzt sie schon in der Kälte sofort unter Abscheidung von Tl_2O_3.

Auf dieselbe Weise läfst sich ein Ammoniumdoppelsalz gewinnen; dagegen bildet Silbernitrat keine Doppelverbindung mit Thallinitrat. Aus der gemischten Lösung krystallisiert $AgNO_3$ als solches wieder aus.

III.

Analytischer Teil.

Aus der ziemlich grofsen Anzahl der in Vorschlag gebrachten Bestimmungsmethoden des Thalliums haben wohl nur zwei dauernd ihren Platz behauptet. Es sind dies die beiden Methoden, welche auf der Abscheidung und Wägung des Thalliums als Sulfat Tl_2SO_4 und als Jodür TlJ beruhen. Es liegt nicht im Plane dieser Arbeit, auf eine kritische Würdigung dieser Verfahren einzugehen, um so weniger, als dieselben bekanntermafsen bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmafsregeln brauchbare Resultate liefern. Bezüglich der Sulfatmethode sei nur erwähnt, dafs die Unsicherheit, welche mit der Handhabung derselben verbunden ist, schon von den früheren Autoren lebhaft empfunden wurde.

Crookes[1] hat wohl zuerst den Vorschlag gemacht, die Thalliumsalze mit Schwefelsäure zu zersetzen und das Sulfat bis zur Gewichtskonstanz zu glühen.

Rammelsberg[2] und Werther[3] heben aber hervor, dafs, selbst wenn das Glühen bei geschlossenem Tiegel geschieht, sich trotzdem stets geringe Mengen des Thalliumsalzes verflüchtigen. Es darf eine ganz bestimmte, nicht ganz leicht einzuhaltende Temperatur nicht überschritten werden. In offenen Gefässen verflüchtigt sich

[1] *Chem. News* **8** (1863), 243.
[2] *Wied. Ann.* **16** (1882), 694.
[3] *Zeitschr. anal. Chem.* **3** (1864), 1.

nach Werther Tl_2SO_4 bei heller Rotglut vollständig, eine Beobachtung, die Boussignault[1] bestätigte. Carstanjen[2] giebt an, man solle „den Tiegel längere Zeit im dunkeln Glühen halten und wiederholt bis zum konstanten Gewicht wägen“: 3.792 g Tl_2SO_4 mit H_2SO_4 erhitzt und in dieser Weise geglüht, ergaben 3.775 g. Der Fehler beträgt also etwa 0.5 %.

Einige erneute Versuche in dieser Richtung haben dem Verfasser ebenfalls stets einen Gewichtsverlust, selbst beim vorsichtigsten Glühen bei bedecktem Tiegel, ergeben, und zwar wird dieser Fehler besonders merklich, wenn nur geringe Mengen Substanz zur Bestimmung vorliegen, was bei der Analyse ja meist der Fall ist. In jüngster Zeit hat allerdings Browning[3] die Bedingungen dargelegt, unter denen die Bestimmung des Thalliums als saures und als neutrales Sulfat gelingt.

Über die Brauchbarkeit der Jodürmethode waren sich die Autoren im allgemeinen von vornherein einig. Werther (l. c.) hat dieselbe zuerst empfohlen und die Bedingungen angegeben, unter denen man das Thalliumjodür in gut filtrierbarer Form abscheiden und den Fehler, welcher durch die geringe Löslichkeit der Fällung in Wasser verursacht wird, auf ein Minimum herabdrücken kann. Weiter ausgearbeitet wurde diese Methode von Hebberling[4] und neuerdings von Baubigny.[5] Der Nachteil, der in der notwendigen Benutzung eines gewogenen Filters lag. läfst sich heute durch Anwendung eines Gooch-Tiegels, der bei analytischen Arbeiten so wertvolle Dienste leistet, vermeiden. Die Bestimmung des Thalliums als Jodür übertrifft in der ihr von Baubigny gegebenen Form die Sulfatmethode zweifellos bei weitem an Genauigkeit. Trotzdem erwies sich diese Methode für die Analyse der in der vorliegenden Arbeit behandelten Halogenverbindungen als ungeeignet, da ihr Prinzip erfordert, dafs die zu fällende Lösung das Thallium in der Oxydulform enthalte. Man kann nun zwar Lösungen von $TlCl_3$ und von $TlBr_3$ durch schweflige Säure leicht reduzieren, erhält dann aber das schwer- oder fast unlösliche Chlorür resp. Bromür als Fällung. Um diese Oxydulhalogenverbindungen behufs Fällung mit Jodkalium wieder in Lösung zu bringen, hätte man, da sie

[1] *Compt. rend.* **64** (1867), 1159.
[2] *Journ. prakt. Chem.* **102** (1867), 65. 129.
[3] *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 155.
[4] *Lieb. Ann.* **134** (1865), 11.
[5] *Compt. rend.* **113** (1891), 544.

nicht quantitativ ausfallen, die gesamte Lösung mit dem Niederschlage zum Trocknen bringen und den Rückstand mit Schwefelsäure zersetzen müssen — ein jedenfalls sehr umständliches Verfahren! Abgesehen hiervon aber handelte es sich bei der Analyse der Chlorid und Chlorür resp. Bromid und Bromür gleichzeitig enthaltenden Verbindungen darum, den Gehalt derselben sowohl an einwertigem, als an dreiwertigem Thallium festzustellen. Es wurde daher auf eine Methode zurückgegangen, die bereits WERTHER [1] bei der Analyse der Thalliumoxydverbindungen angewandt hat. Dieselbe beruht auf der Fällung und Wägung des Thalliums als Oxyd: Tl_2O_3. Die Grundlagen für diese Methode sind zum Teil schon von WERTHER angegeben worden. Er empfiehlt, die Lösung, welche das Thalliumoxydsalz enthält, mit Ammoniak zu fällen, den Niederschlag auf gewogenem Filter abzufiltrieren, bei 110—120° zu trocknen und zu wägen. Hierbei reduziert sich zwar das Thalliumoxyd zum Teil, trotzdem tritt aber, wie durch eine längere Versuchsreihe nachgewiesen wird, beim Trocknen, nachdem das Wasser fortgegangen ist, keine merkliche Gewichtsabnahme ein, weil, wie WERTHER annimmt, der Gewichtsverlust an Sauerstoff durch die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft vollständig kompensiert wird. Immerhin steht also das Verfahren in dieser Form auf nicht ganz sicheren Füfsen. Man kann dasselbe aber durch einige Modifikationen zu einem sehr genauen machen und seine Anwendung auf die Analyse sämtlicher Thalliumverbindungen ausdehnen.

Fällung des Thalliumoxyds.

Thalliumoxydlösungen geben beim Versetzen mit Ammoniak in der Kälte eine schleimige, braunrote Fällung von $Tl_2O_3.H_2O$. Dieselbe ist quantitativ, wenn die Lösung neutral oder nur schwach sauer war; ist sie stark sauer, so fällt nur ein Teil aus und bei einem grofsen Überschusse freier Säure tritt überhaupt keine Fällung mehr ein. Die Verhältnisse liegen hier also genau so, wie bei den Magnesiumsalzen, welche bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Ammoniumsalzen durch Ammoniak ebenfalls keine Fällung mehr erleiden. Die Ursache für diese Erscheinung dürfte in beiden Fällen dieselbe sein, nämlich die Zurückdrängung der Dissoziation von

[1] *Journ. prakt. Chem.* **91** (1864), 385. — Ebendas. **92** 1864), 128. — Vgl. auch CARSTANJEN, Ebendas. **102** (1867), 87.

NH_4OH durch die wachsende Konzentration der Ammoniumionen in der Lösung.[1]

Hieraus folgt, dafs die zu fällenden Thalliumoxydlösungen keinen erheblichen Säureüberschufs enthalten dürfen. Bei der Fällung mit Kalilauge hat man in dieser Beziehung zwar einen viel weiteren Spielraum; trotzdem ist Ammoniak als Fällungsmittel vorzuziehen, weil der Niederschlag infolge seiner schwach sauren Natur Kali bindet, welches durch Auswaschen nur schwer zu entfernen ist.

Erhitzt man nach der Fällung die Flüssigkeit zum Sieden, so wird der schleimige Niederschlag schnell pulverig, färbt sich dunkler und setzt sich gut ab. Es findet hierbei eine Entwässerung statt, denn der abfiltrierte und an der Luft getrocknete Niederschlag giebt beim Erhitzen nur noch etwa 1 % Wasser ab.

2.2365 g des lufttrockenen Pulvers verloren bei 105° 0.0254 g.

Der Niederschlag besteht also nach dem Kochen im wesentlichen aus Tl_2O_3.

Erhitzt man verdünntere Thalliumoxydlösungen vor der Fällung zum Sieden, so tritt schon vorher Abscheidung eines hellbraunen Oxyds von schlechter Filtrierbarkeit und unkontrollierbarer Zammensetzung ein.

Filtrieren, Auswaschen, Trocknen.

Man filtriert den Niederschlag von Tl_2O_3 durch einen gewogenen Gooch-Tiegel und wäscht einige Male mit kaltem Wasser aus. Hierbei tritt, wenn das Oxyd richtig gefällt war, keine Reduktion des Oxyds ein, d. h. im Filtrat ist durch Jodkalium kein Oxydul nachzuweisen. Zum Trocknen des Niederschlages wird der Tiegel in einem Luftbade nicht höher als auf 70° erhitzt; hierbei tritt eine merkliche Reduktion nicht ein, während beim Erhitzen über 100° nicht unerhebliche Verluste entstehen können, die allerdings durch allmählichen Rückgang der Gewichtsabnahme bei längerem Erhitzen wieder kompensiert werden. In dieser Beziehung konnte die Beobachtung von Werther vollkommen bestätigt werden.

2.2111 g Tl_2O_3 verloren bei 110° 0.0035 g, bei 115° 0.0056 g, bei weiterem längeren Erhitzen auf 120°: 0.0030 g im Ganzen.

Trocknet man bei 60—70°, so ist die Gewichtskonstanz meist nach einer Stunde erreicht.

---

[1] Für ammoniakalische Magnesiumsalzlösungen ist diese Annahme durch J. M. Lovén, *Z. anorg. Chem.* **11** (1896), 404 experimentell verifiziert worden.

Handelt es sich um die Analyse einer oxydulfreien Thalliumoxydverbindung, so kann diese Methode direkt angewendet werden, indem man in Wasser löst, ein oder zwei Tropfen verdünnte Salpetersäure zusetzt, um eine Abscheidung von Oxyd zu vermeiden, in einer Schale stark verdünnt, mit einem geringen Überschufs von NH_3 in der Kälte fällt, dann kurze Zeit zum Sieden erhitzt u. s. w. Liegt dagegen eine Oxydulverbindung oder eine Oxydoxydulverbindung vor, so mufs dieselbe zunächst vollständig oxydiert werden. Dies geschieht am besten mit Bromwasser. Zu diesem Zwecke versetzt man die wässerige Lösung in der Kälte so lange mit Bromwasser, bis die gelbe Färbung bestehen bleibt; bei in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen schüttelt man in einer mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Flasche, am besten einem kleinen Mefskolben, die abgewogene Substanz mit Bromwasser, bis sie in Lösung geht; in beiden Fällen ist ein gröfserer Uberschufs von Brom zu vermeiden. Die so oxydierten Lösungen werden dann weiter, wie oben, behandelt. Auf diese Weise erhält man in Oxydoxydulverbindungen den Gesamtthalliumgehalt. — Handelt es sich schliefslich darum, in Verbindungen wie $TlCl_3.3TlCl$; $TlCl_3.2TlBr$. $TlCl$ und ähnlichen nur das im dreiwertigen Zustande vorhandene Thallium zu bestimmen, so löst man die Verbindung unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure in soviel Wasser in der Hitze, dafs sie beim Erkalten gelöst bleibt und fällt dann direkt, ohne vorher zu oxydieren; es fällt dann nur soviel Oxyd aus, wie dem vorhandenen dreiwertigen Thallium entspricht. In diesem Falle mufs man möglichst heifs filtrieren, um eine Beimengung der schwer löslichen Halogenüre zum Oxydniederschlage zu vermeiden.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde durch eine Reihe von Thalliumbestimmungen in reinem, mehrfach umkrystallisiertem Tl_2SO_4 sichergestellt.

1. 1.1432 g Tl_2SO_4 ergaben 1.0335 g Tl_2O_3 = 0.9225 g Tl = 80.69 % Tl.
2. 0.5721 g Tl_2SO_4 „ 0.5160 g Tl_2O_3 = 0.4617 g Tl = 80.70 „ Tl.
3. 0.8020 g Tl_2SO_4 „ 0.7261 g Tl_2O_3 = 0.6497 g Tl = 81.01 „ Tl.

Berechnet für Tl_2SO_4:	Gefunden:		
Tl = 80.95 %	80.69	80.70	81.01 %

Thalliumbestimmung in $TlCl_3.3TlCl$.

a) Zur Gesamt-Thalliumbestimmung wurde die abgewogene Substanz durch Schütteln mit Bromwasser oxydiert und dann mit NH_3 gefällt.

Berechnet für Tl_4Cl_6:	Gefunden:
Tl = 79.34 %	79.29 %

b) Zur Bestimmung des dreiwertigen Thalliums wurde die wässerige Lösung direkt gefällt.

Berechnet für Tl_4Cl_6:	Gefunden:
Tl = 19.7 %	20.31 %

Die Bestimmung des „Oxydthalliums“ fällt fast immer etwas zu hoch aus, weil sich dem Niederschlage fast stets etwas von dem schwerlöslichen Halogenür bemischt. Die erhaltenen Zahlen genügen aber vollständig zur Beurteilung der Frage, wieviel von den vorhandenen Tl-Atomen in der Form von $TlCl_3$ oder $TlBr_3$ zugegen sind.

Im übrigen liefern die zahlreichen Analysen des experimentellen Teiles genügende Belege für die Brauchbarkeit der Methode.

Ich glaube dieselbe als die einfachste und genaueste quantitative Bestimmungsmethode für die Analyse von Thalliumverbindungen bezeichnen zu können.

Halogenbestimmung.

Die Halogenbestimmung ist in den Thalliumsalzen mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, deren bereits in der Einleitung und im experimentellen Teile gedacht wurde.

Vor allem ist es nicht möglich, die Chlorbestimmung auf mafsanalytischem Wege auszuführen, weil eine stark verdünnte Lösung von Silbernitrat das Chlor nicht vollständig fällt, abgesehen davon, dafs der Endpunkt der Titration nach VOLHARD nicht scharf zu erkennen ist, da das gebildete Thallinitrat oxydierend auf die Rhodanammonlösung einwirkt. Nähere Angaben hierüber finden sich im vorstehenden. Dagegen läfst sich die gewichtsanalytische Bestimmung in der üblichen Weise durchführen; es empfiehlt sich aber, auch hierbei mit einem erheblichen Überschufs von Silbernitrat längere Zeit zu erhitzen, um einer quantitativen Fällung sicher zu sein. Um Chlorverluste zu vermeiden, die bei einer primären Spaltung von $TlCl_3$ in TlCl und Cl_2 nicht undenkbar sind, soll man den Überschufs des Silbernitrats gleich in der Kälte zusetzen.

Besondere Vorsicht erfordert die Fällung der Halogene in den Chlorür und Bromür enthaltenden Verbindungen. Wie schon WERTHER

beobachtet hat, wird TlCl nur sehr schwer durch Silbernitrat vollkommen zersetzt; es gelingt thatsächlich nicht, aus den Verbindungen vom Typus $TlCl_3.3TlCl$ das Chlor quantitativ in der üblichen Weise aus verdünnter salpetersaurer Lösung zu fällen. Man machte z. B. bei der Analyse von $TlBr_3.2TlCl.TBr$ und ähnlichen Verbindungen die Beobachtung, dafs, obwohl ein grofser Überschufs von $AgNO_3$ zur Fällung verwendet wurde, dennoch bei erneutem Zusatze des Fällungsmittels noch am nächsten Tage wiederum Chlorsilber ausfiel. Man soll daher die abgewogene Substanz mit einer konzentrierten Lösung von viel Silbernitrat übergiefsen, stark mit Salpetersäure ansäuern und dann längere Zeit kochen, danach verdünnen und 24 Stunden stehen lassen.

In den Cl und Br enthaltenden Verbindungen wurde Chlor- und Bromsilber zusammen gefällt und das Gemisch in der üblichen Weise im Chlorstrom in AgCl übergeführt.

Das Material, welches zu den vorstehenden Versuchen verwendet wurde, wurde aus käuflichem metallischen Thallium dargestellt. Dasselbe wurde in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und das auskrystallisierte Nitrat in wässeriger, schwach angesäuerter Lösung mit H_2S gesättigt, um das stets vorhandene Blei auszufällen. Aus der vom Blei befreiten Lösung liefs man wiederum $TlNO_3$ auskrystallisieren und verwendete die Lösung dieses reinen Salzes zur Darstellung des Chlorürs, Bromürs, Oxyds u. s. w.

Bei einem Teile der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche habe ich mich, wie bereits oben erwähnt, der Mitarbeiterschaft des Herrn Dr. C. Wiegand zu erfreuen gehabt.

Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, Berlin N.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Mai 1900.

Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate.

Von

G. v. Knorre.

Seit längerer Zeit habe ich mich mit der Untersuchung der verschiedenen polymeren Modifikationen der Metaphosphorsäure beschäftigt. Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie zeigen die metaphosphorsauren Salze den gröfsten Reichtum an Isomerien.

Die Zusammensetzung der polymeren Metaphosphate, von denen bisher fünf verschiedene Modifikationen bekannt sind, läfst sich durch die Formeln

$$(R^{I}PO_3)_n \quad \text{und} \quad (R^{II}P_2O_6)_n$$

ausdrücken; alle Verbindungen enthalten auf 1 Mol. Base 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid.

Die Mannigfaltigkeit der Isomerien macht das Studium der Metaphosphate zu einem recht interessanten, wenn auch gerade dadurch der Gegenstand zu den verwickeltsten Kapiteln der anorganischen Chemie gehört.

Bereits Th. Graham [1] hatte beobachtet, dafs bei allmählichem Erhitzen von Mononatriumphosphat drei verschiedene Salze entstehen; er prüfte jedoch nur das eine eingehender, nämlich das gewöhnliche amorphe, glasige, metaphosphorsaure Natrium, welches sich bei rascher Abkühlung der Schmelze bildet und nach seinem ersten Beobachter „Graham'sches Salz" genannt wird. Das Verhalten dieses Salzes, sowie der darin enthaltenen Säuremodifikation ist von H. Rose [2] studiert worden; er zeigte, dafs die Auflösung des

[1] Graham, *Pogg. Ann.* **32** (1834), 33.

[2] H. Rose, *Pogg. Ann.* **76**, 1–28.

Salzes mit neutralen Metallsalzlösungen Fällungen giebt, welche fast durchgängig im Überschufs des Natriumsalzes löslich sind und beim Schütteln bez. beim Erwärmen zu einer schweren, dicköligen oder terpentinartigen Masse zusammenfliefsen.

Nach FLEITMANN [1] wäre die dem GRAHAM'schen Salze zu Grunde liegende Säure eine Hexametaphosphorsäure; dementsprechend erteilte er dem Salze die Formel $Na_6P_6O_{18}$; indessen erscheint diese später allgemein adoptierte Annahme FLEITMANN's durchaus noch nicht als genügend begründet, wenn man die von demselben für seine Ansicht vorgebrachten Stützpunkte näher betrachtet. Versetzt man nach FLEITMANN die Lösung des glasigen Natriummetaphosphats mit viel überschüssigem Salmiak und darauf mit Alkohol, so fällt ein Sirup, in dem sich, wenn er durch wiederholtes Lösen und Fällen mit Alkohol von NaCl und NH_4Cl befreit ist, wechselnde Mengen von Natrium und Ammonium finden. Jedoch wird auch bei wiederholtem Zusatze von Salmiak niemals alles Natrium entfernt, sondern die ammoniakreichsten Niederschläge enthalten nicht mehr als 5 Mol. $(NH_4)_2O$ auf 1 Mol. Na_2O. Dementsprechend führt FLEITMANN als Stütze für die Formel $Na_6P_6O_{18}$ die Bildung des Doppelsalzes $(NH_4)_5NaP_6O_{18}$ an, in welchem das letzte Natriumatom nicht mehr durch Ammonium ersetzbar ist. Immerhin erscheint die Annahme einer Hexametaphosphorsäure im GRAHAM'schen Salze dadurch noch nicht als genügend begründet.

Die beiden anderen, beim Erhitzen des Mononatriumphosphats (resp. Natriumammoniumphosphats $NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$) entstehenden Modifikationen von Metaphosphat wurden von FLEITMANN und HENNEBERG [2] und später von FLEITMANN [3] allein untersucht und als tri- bez. monometaphosphorsaures Natrium bezeichnet. Ersteres zeichnet sich durch seine Löslichkeit in Wasser, sowie durch seine Krystallisationsfähigkeit aus und liefert, mit vielen Metallsalzen umgesetzt, ebenfalls krystallisierte Metallverbindungen. Mit dem Studium der Trimetaphosphate hat sich nach FLEITMANN auch C. G. LINDBOOM [4] beschäftigt.

Das Natriummonometaphosphat ist dagegen in Wasser unlöslich; ob in dem Salze in der That Monometaphosphorsäure vorliegt, bedarf noch weiterer Bestätigung.

---

[1] *Pogg. Ann.* **78** (1849), 361.
[2] *Lieb. Ann.* **65** (1848), 304.
[3] *Pogg. Ann.* **78** (1849), 233 u. 338.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8** (1875), 122, und Lunds *Univers. Arsskr.* **10**, 1874.

Aufser den erwähnten drei Modifikationen sind noch Salze der Di- und Tetrametaphosphorsäure bekannt.

Dimetaphosphate entstehen beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Metallsalzen (bez. Metalloxyden) auf etwa 400°, Tetrametaphosphate beim Schmelzen von überschüssiger Phosphorsäure mit Metallsalzen und langsamem Abkühlen. Mit dem Studium dieser Modifikationen haben sich MADRELL,[1] FLEITMANN[2] und später sehr eingehend A. GLATZEL[3] befafst.

Die Verschiedenheit der einzelnen Modifikationen der Metaphosphorsäure hat zuerst FLEITMANN durch Polymerie erklärt.

Die Konstitution der den verschiedenen Metaphosphaten zu Grunde liegenden Säuren suchte FLEITMANN — wie bereits beim GRAHAM'schen Salze angedeutet wurde — aus der Zusammensetzung der Doppelsalze abzuleiten.

Das Natriumtrimetaphosphat liefert z. B. durch Umsetzung mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium Doppelsalze, deren Zusammensetzung sich am einfachsten durch die Formeln $NaBaP_3O_9$ und $NaCaP_3O_9$ ausdrücken läfst; aufserdem erhält man für einige wasserhaltige Salze Formeln mit einer rationalen Zahl von Wassermolekülen, wenn man die fragliche Säure als Trimetaphosphorsäure betrachtet; das krystallisierte Silbersalz enthält z. B. auf $AgPO_3$ $^1/_3$ Mol. H_2O; drückt man nun das Molekül der Säure durch $H_3P_3O_9$ aus, so ist die Formel des Silbersalzes $Ag_3P_3O_9 + H_2O$.

Die Dimetaphosphate bilden ferner Doppelsalze, in denen das Atomverhältnis der Metalle $M^I : N = 1 : 1$, bez. $2 : 1$ ist, je nachdem N ein- oder zweiwertig; auch hier werden die Formeln besonders einfach, wenn man das Molekül der Säure durch die Formel $H_2P_2O_6$ ausdrückt (z. B. $KNaP_2O_6 + H_2O$, $KNH_4P_2O_6 + H_2O$ u. s. w.).

Bei den Tetrametaphosphaten hat endlich GLATZEL (l. c.) sechs Alkalidoppelsalze beschrieben, in denen das Verhältnis der Metallatome unter einander 1:3 ist (z. B. $KNa_3P_4O_{12} + 10\,aq$, $K_3NH_4P_4O_{12} + 12\,aq$).

Da die Bestimmung der Dampfdichte bei den Metaphosphaten nicht ausführbar ist,[4] so konnten bisher nur aus der Zusammen-

---

[1] MADRELL, *Lieb. Ann.* **61**, 53.

[2] FLEITMAAN, *Pogg. Ann.* **78**, 233 u. 238.

[3] A. GLATZEL, „Über di- und tetrametaphosphorsaure Salze", Inaug.-Dissert. Würzburg 1880.

[4] Nach L. JAWEIN u. A. THILLOT (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **1889**, 654) ist auch bei den Estern der Di-, Tri- und Hexametaphosphorsäure die Dampf-

setzung der Doppelsalze die Molekularformeln dieser Verbindungen ermittelt werden. Neuerdings ist aber auch versucht worden, auf anderen Wegen die Konstitution der Metaphosphate zu ermitteln. G. Tammann [1] versuchte dies auf Grundlage der empirischen Gesetze über Dampfspannungen von Lösungen. L. Jawein und A. Thillot [2] benutzten ferner die Methode von Raoult zur Ermittelung des Molekulargewichtes durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen von wässerigen Metaphosphatlösungen. Da indessen die genannten Autoren die Metaphosphate als Nichtelektrolyte behandeln, so sind die erhaltenen Resultate nicht als einwandsfrei zu bezeichnen. Sie finden, dafs Di- und Trimetaphosphate ein und dasselbe Molekulargewicht besitzen und dafs sich ferner die Molekulargewichte des Tri- und Hexanatriummetaphosphats zu einander wie 1 : 4 verhalten.

In einer Veröffentlichung „Über die Isomerie der Metaphosphate" versuchte ferner G. Tammann [3] die Molekulargewichtsbestimmung der Metaphosphate auf Grund der neueren Anschauungen über den Zustand der Stoffe in Lösungen auszuführen.

Tammann findet, dafs nicht nur Polymerie, sondern auch Metamerie bei den Metaphosphaten auftritt; die von Fleitmann gegebenen Formeln der Di- und Trimetaphosphate sollen nach Tammann in keiner Weise begründet sein.

Für die Dimetaphosphate Fleitmann's ergab sich vielmehr auf Grund der Messungen über das elektrische Leitungsvermögen und der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen die Formel von Trimetaphosphaten und umgekehrt für die Trimetaphosphate Henneberg's und Fleitmann's die Formel von Dimetaphosphaten. Tammann unterscheidet folgende Natriummetaphosphate:

1. $2\,Na(PO_3)_2$ Fleitmann's und Henneberg's Trimetaphosphat.
2. $3\,Na(PO_3)_6$ Fleitmann's Dimetaphosphat.
3. $6\,Na(PO_3)_6$
   $2\,Na(Na_4(PO_3)_6)$
   $4\,Na(Na_2(PO_3)_6)$
   $5\,Na(Na(PO_3)_6)$
   } Metamere Hexametaphosphate.
4. Drei unlösliche Natriumetaphosphate.

---

dichte nicht bestimmbar, weil sich diese Körper beim Erhitzen — selbst unter vermindertem Drucke (190 mm) — sofort zersetzen.

[1] Tammann, Memoires de l'Acad. St. Perterb. VII, **35** (1887), 9.

[2] l. c.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 122—140.

Die Formulierung soll die Art der elektrolytischen Dissoziation angeben und die Ursache der Isomerie verdeutlichen.[1]

In einer weiteren, umfangreichen Veröffentlichung: „Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate“ gebraucht übrigens G. Tammann[2] die alten Bezeichnungen Fleitmann's für Di- und Trimetaphospate und verzichtet auf die Umwechselung der Namen der Di- und Trimetaphosphate, um Verwechselungen zu vermeiden. Einige Bemerkungen zu den Arbeiten Tammann's mögen an dieser Stelle Platz finden.

Tammann[3] macht darauf aufmerksam, dafs bei den fünf verschiedenen von Fleitmann beschriebenen Doppelsalzen der Dimetaphosphorsäure schon eine Abweichung von dem Typus $R^{I}M^{I}(PO_3)_2$ vorkommt. An Stelle eines Salzes von der Formel $KO, AmO, 2PO_5$ fand Fleitmann[4] zwei von der Formel $3KO, AmO, 4PO_5 + 4HO$ und $2KO, 5AmO, 7PO_5$ (bez. $3AmO, KO, 4PO_5$).

Glatzel's[5] Versuche bei der Darstellung des Kaliumammoniumdimetaphosphats, die sowohl mit den Lösungen von Kaliumdimetaphosphat und Chlorammonium, als auch mit Ammoniumdimetaphosphat und Chlorkalium und endlich mit beiden Dimetaphosphaten vorgenommen wurden, ergaben indessen stets ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $K(NH_4)P_2O_6 + H_2O$, in welchem das Verhältnis von Kalium zu Ammonium immer wie 1 : 1 war.

Glatzel[6] hat ferner insgesamt 29 Doppelsalze der Dimetaphosphorsäure dargestellt, deren Zusammensetzung ohne Ausnahme dem allgemeinen Typus $R^{I}M^{I}(PO_3)_2 + xaq$ (bez. $R^{I}_2M^{II}(P_2O_6)_2 + xaq$) entspricht und deren Formeln besonders einfach werden, wenn man,

---

[1] Horstmann (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **1890**, Refer. 624) sagt in dem Referat über die Arbeit Tammann's:

„Ob hier den neuen Methoden nicht vorläufig zu viel zugemutet ist, mufs man sich angesichts des so sehr verwickelten Verhaltens der Phosphorsäuresalze wohl fragen.“

[2] *Journ. pr. Chem.* **45** (1892), 417—474. — Kurzer Auszug: *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24** (1892), Ref. 766.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 123.

[4] *Pogg. Ann.* **78**, 341.

[5] l. c. 44.

[6] Leider sind die Ergebnisse der Glatzel'schen eingehenden Untersuchung über Di- und Tetrametaphosphate bisher fast unbekannt geblieben und in den Lehrbüchern nicht berücksichtigt, da Glatzel seine Ergebnisse in einer Fachzeitschrift nicht veröffentlicht hat.

wie bisher, im Sinne FLEITMANN's das Molekül der Säure durch die Formel $H_2P_2O_6$ ausdrückt.

Vergleicht man die verschiedenen Angaben FLEITMANN's, GLATZEL's und TAMMANN's über die Bildungsweise der Di- und Tetrametaphosphate, so findet man unter denselben durchaus nicht volle Übereinstimmung.

MADDRELL[1] beobachtete zuerst, dafs durch Eindampfen der Lösungen von Metallsalzen mit überschüssiger Phosphorsäure und nachheriges Erhitzen auf 316° unlösliche Metaphosphate erhalten werden. Dabei lösen sich indessen die gebildeten Metaphosphate in der überschüssigen Phosphorsäure zum Teil wieder auf und scheiden sich selbst bei langsamem Erkalten nur unvollständig wieder aus; FLEITMANN,[2] der MADDRELL's unlösliche Metaphosphate einer eingehenden Untersuchung unterworfen hat, wandte infolgedessen nur einen Überschufs von etwa 25% Phosphorsäure an und erhielt dann gute Resultate, wenn die Temperatur 350° nicht überstieg.

Nach GLATZEL[3] ist es zur Gewinnung von Dimetaphosphaten am zweckmäfsigsten, nur einen ganz geringen Überschufs an Phosphorsäure (ca. 1% mehr als die bezeichnete Menge in Form einer Lösung vom spec. Gew. 1.4) anzuwenden, worauf man die Masse bis 400° erhitzen kann, ohne eine Zersetzung des Salzes befürchten zu müssen.

Nach den Untersuchungen FLEITMANN's übt bei dem MADDRELL'schen Verfahren die Natur der Base einen entschiedenen Einflufs auf die entstehende Säuremodifikation aus; durch Behandlung der wasserfreien, unlöslichen Metaphosphate von Kupfer, Zink und Mangan mit Alkalisulfiden erhielt FLEITMANN die in Wasser löslichen und krystallisierbaren Alkalidimetaphosphate, dagegen entstanden bei Verwendung von Bleioxyd, Wismutoxyd oder Cadmiumoxyd als Basis durch Umsetzung der unlöslichen Metaphosphate mit Alkalisulfid die Alkalisalze einer anderen Modifikation der Metaphosphorsäure, der Tetrametaphosphorsäure FLEITMANN's.

Aus dem unlöslichen Silbermetaphosphat MADDRELL's dagegen erhielt FLEITMANN (und ebenso GLATZEL) durch Einwirkung von Natriumsulfid das lösliche GRAHAM'sche Salz.[4]

---

[1] *Lieb. Ann.* **61**, 53.

[2] *Pogg. Ann.* **78**, 348—360.

[3] Dissertation, 6.

[4] TAMMANN hat dagegen aus dem Silbersalz immer nur das Natriumtetrametaphosphat FLEITMANN's erhalten können (*Journ. pr. Chem.* **45**, 421).

Die Übertragung der Säure in den unlöslichen Metaphosphaten von Co, Ni, Fe, Mg, Ba, Sr, Ca an Alkalien gelang Fleitmann nicht, da Lösungen von Alkalisulfid (bez. Karbonat) ohne Einwirkung auf diese Verbindungen blieben.

Zu wesentlich anderen Ergebnissen über die Bildungsweise der Di- und Tetrametaphosphate ist Glatzel gelangt; nach demselben ist die Bildung dieser polymeren Metaphosphate durchaus nicht nur an die Gegenwart der von Fleitmann angegebenen kleinen Anzahl von Metalloxyden geknüpft; aus fast allen Metalloxyden lassen sich durch Behandlung mit gewöhnlicher Phosphorsäure, je nach den Versuchsbedingungen, entweder wasserfreie Di- oder Tetrametaphosphate erzielen.

Dimetaphosphate entstehen nach Glatzel stets, wenn man — wie oben angegeben — Phosphorsäure mit den Salzen von Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Fe, Cr, Cu oder deren Oxyden auf etwa 400° erhitzt.[1]

Tetrametaphosphate erhält man dagegen nach Glatzel, wenn man Phosphorsäure (1 % mehr als die bezeichnete Menge) mit den Salzen oder Oxyden von Ba, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Fe, Cu, Pb, Tl, Cd oder Bi bei Rotglut bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt und dann die Schmelze sehr langsam und vorsichtig erkalten läfst.

Bei der Bildung der Tetrametaphosphate sind nach Glatzel vor allen Dingen zwei Punkte zu beobachten: erstens, dafs das Phosphat einer genügend hohen Temperatur ausgesetzt wird, um überhaupt zu schmelzen, und zweitens, dafs die Abkühlung langsam genug erfolgt, um die Masse krystallisiert zu erhalten und so die Ausscheidung als Tetrametaphosphat zu veranlassen; die wasserfreien Tetrametaphosphate zeigen nämlich alle eine krystallinisch-blätterige oder strahlige Struktur und unterscheiden sich schon dadurch von den übrigen Metaphosphaten.

Fleitmann giebt an, dafs die von ihm erhaltenen wasserfreien Tetrametaphosphate mit Schwefelalkalien unter Wärmeentwickelung einen schwarzen, zusammenhängenden, elastischen, aus Alkalimetaphosphat und Schwefelmetall bestehenden Kuchen bilden und dafs

---

[1] Nicht nur aus den wasserfreien Metaphosphaten von Cu, Zn, Mn, sondern auch aus den entsprechenden Verbindungen des Fe, Cr, Ni, Cs, Mg, Ba, Sr und Ca gelang es Glatzel durch lange Zeit fortgesetztes Digerieren mit Alkalisulfid (resp. Karbonat), lösliche Alkalidimetaphosphate zu erhalten.

selbst nach starker Verdünnung eine Trennung vom unlöslichen Sulfid durch Filtrieren kaum bewerkstelligt werden könne.

Glatzel setzte vor dem Digerieren mit Alkalisulfid viel Wasser zu und liefs nach der Umwandlung mehrere Tage stehen; das Schwefelmetall setzte sich dann gröfstenteils zu Boden und die darüberstehende Flüssigkeit konnte von dem noch suspendierten Schwefelmetall durch mehrmaliges Filtrieren vollkommen befreit werden. Die Lösungen lieferten beim vorsichtigen Eindampfen sehr kleine Krystalle von wasserhaltigen Alkalitetrametaphosphaten, während bei Verwendung von Weingeist zur Krystallisation immer gummiartige, amorphe Massen entstanden.

Aus den Alkaliverbindungen stellte Glatzel endlich (aufser Doppelsalzen) durch Umsetzung mit Metallsalzlösungen wasserhaltige Metalltetrametaphosphate her.[1]

Tammann,[2] dem die Arbeit Glatzel's unbekannt geblieben ist, kommt bezüglich der Bildung der Di- und Tetrametaphosphate zu folgenden Ergebnissen:

Die Maddrell'schen Metaphosphate liefern, wenn sie Metalle mit niedrigem Atomgewichte (Mn, Co, Cu, Zn) enthalten, bei der Umsetzung mit Alkalisulfid Dimetaphosphate, dagegen die Verbindungen mit Metallen höheren Atomgewichtes (Ag, Cd, Ba, Pb, Bi) Hexametaphosphate.[3]

Überblickt man diese Angaben, so ergiebt sich, dafs noch viele Punkte auf dem Gebiete der Di- und Tetrametaphosphate der endgültigen Klärung bedürfen.

Wenn es auch sicherlich nur als ein Notbehelf zu betrachten ist, aus der Zusammensetzung der Doppelsalze einen Schlufs auf

---

[1] Glatzel beschreibt folgende Tetrametaphosphate:

a) wasserfreie: $Cd_2P_4O_{12}$; $Pb_2P_4O_{12}$; $Bi_4P_{12}O_{36}$; $Tl_4P_4O_{12}$; $Cu_2P_4O_{12}$; $Fe_2P_{22}O_{36}$; $Zn_2P_4O_{12}$; $Mn_2P_4O_{12}$; $Ni_2P_4O_{12}$; $Mg_2P_4O_{12}$; $Ba_2P_4O_{12}$; $Ca_2P_4O_{12}$.

b) wasserhaltige: $K_4P_4O_{12} + 4aq$; $Na_4P_4O_{12} + 4aq$ $Am_4P_4O_{12} + 4aq$ $Ba_2P_4O_{12} + 8aq$; $Sr_2P_4O_{12} + 8aq$; $Ca_2P_4O_{12} + 8aq$; $Mg_2P_4O_{12} + 10aq$; $Fe_2P_4O_{12} + 10aq$; $Zn_2P_4O_{12} + 10aq$; $Ni_2P_4O_{12} + 12aq$; $Cu_2P_4O_{12} + 8aq$; $Pb_2P_4O_{12} + 8aq$; $Tl_4P_4O_{12} + 4aq$; $Cd_2P_4O_{12} + 10aq$; $Bi_4P_{12}O_{36} + 12aq$.

c) Doppelsalze: $KNa_3P_4O_{12} + 10\,aq$; $K_3NaP_4O_{12} + 12\,aq$; $K(NH_3)_4 \cdot P_4O_{12} + 12\,aq$; $K_3(NH_4)P_4O_{12} + 12\,aq$; $Na(NH_4)_3P_4O_{12} + 12\,aq$; $Na_3(NH_4)P_4O_{12} + 10\,aq$.

[2] *Journ. pr. Chem.* **45**, 421.

[3] Das von Fleitmann als Natriumtetrametaphosphat bezeichnete Salz gehört nach Tammann (a. a. O., S. 438) zu den Hexametaphosphaten.

die Konstitution der verschiedenen Metaphosphorsäuren ableiten zu wollen, so muſs doch zugegeben werden, namentlich unter Berücksichtigung der von GLATZEL erhaltenen Ergebnisse, daſs die Formeln aller bisher bekannten Di-, Tri- und Tetrametaphosphate am einfachsten werden, wenn man gemäſs dem Vorschlage FLEITMANN's den Säuren, welche den betreffenden Salzen zu Grunde liegen, die Formeln $H_2P_2O_6$, $H_3P_3O_9$ und $H_4P_4O_{12}$ erteilt.

Auch schon in Anbetracht des so verwickelten Verhaltens der Metaphosphate erscheint es mir noch nicht als angebracht, die bisher übliche Art der Formulierung auf Grund der neueren Anschauungen aufgeben zu wollen.

In seiner letzten Veröffentlichung macht TAMMANN[1] darauf aufmerksam, daſs er in Übereinstimmung mit FLEITMANN für einzelne Dimetaphosphate um etwa 1% zu hohe Wassergehalte gefunden habe und daſs der berechnete und gefundene Wassergehalt besser übereinstimmen, wenn man den betreffenden Salzen (den Dimetaphosphaten des Cu, Zn, Mn und Mg) die Formeln von Trimetaphosphaten erteilt.[2]

Demgegenüber sei indessen darauf hingeweisen, daſs die von GLATZEL (a. a. O.) gefundenen Wassergehalte auch bei den betr. Salzen recht gut auf die Formeln von Dimetaphosphaten stimmen, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergiebt:

Formel des Dimetaphosphats	Berechneter Wassergehalt	Gefunden von FLEITMANN	Gefunden von TAMMANN (resp. HOLLANDER)	Gefunden von GLATZEL
$Cu(PO_3)_2 + 4H_2O$	24.54	25.46	26.27	24.62
$Zn(PO_3)_2 + 4H_2O$	24.40	24.91	25.35	24.12
$Mn(PO_3)_2 + 4H_2O$	25.26	26.01	27.29	25.05
$2Mg(PO_3)_2 + 9H_2O$	30.79	31.86	31.15	—
$Mg(PO_3)_2 + 4H_2O$	28.35	—	—	28.39

Die eigenen Untersuchungen des Verfassers erstrecken sich im wesentlichen auf das Studium der Bildung von Natriumtrimetaphos-

[1] l. c. S. 423.

[2] Wie bereits erwähnt, faſst TAMMANN überhaupt alle FLEITMANN'schen Dimetaphosphate als Trimetaphosphate auf.

phat, ferner auf das Studium der Zersetzung des Phosphorsalzes, des Mononatriumorthophosphats sowie des Ammoniumorthophosphats und endlich auf die Bildung und Eigenschaften des unlöslichen Natriummonophosphats. Im folgenden ist die von FLEITMANN eingeführte und in der Litteratur eingebürgerte Bezeichnungsweise beibehalten. Der Stoff ist dabei in folgender Weise angeordnet:

I. Natriumtrimetaphosphat.
II. Über Trimetaphosphate.
III. Zersetzung des Phosphorsalzes und des Mononatriumorthophosphats durch Erhitzen.
IV. Zersetzung des Ammoniumorthophosphats durch Erhitzen.
V. Unlösliches Natriummethaphosphat.

I. Natriumtrimetaphosphat.

Zur Darstellung des Salzes erhitzen FLEITMANN und HENNEBERG (a. a. O.) Phosphorsalz langsam und gleichförmig, bis der Rückstand nur noch eine schwach sauere Reaktion zeigt; zweckmäfsig wird dabei die festgewordene Masse, während sie noch sauer reagiert, zerrieben und unter Umrühren weiter erhitzt, wobei zu vermeiden, dafs sie zusammenbackt; wird darauf der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt, das ungelöst bleibende Natriummonometaphosphat abfiltriert, so liefert die Lösung beim Verdunsten bei 30° Krystalle des Trimetaphosphats, $Na_3P_3O_9 + 6H_2O$.

Berechnet:	Gefunden von FLEITMANN und HENNEBERG:
Na_2O = 22.49 %	22.43 %
P_2O_5 = 51.43 „	51.80 „
H_2O = 26.08 „	25.94 „
100.00 %	100.17 %

Nach demselben Verfahren stellt auch C. G. LINDBOOM (a. a. O.) Natriumtrimetaphosphat her; er erhitzt Phosphorsalz in der offenen Platinschale über der Gaslampe, steigert die Hitze allmählich, bis die teigflüssige Masse krystallinisch und zuckerähnlich wird, pulverisiert, erhitzt wiederum unter Umrühren stark, doch unter sorgfältigster Vermeidung von Schmelzung und erhält bis zu 95 % vom Rückstand als Trimetaphosphat. LINDBOOM bestätigt die für das Natriumsalz von FLEITMANN und HENNEBERG aufgestellte Formel:

Berechnet für $Na_3P_3O_9 + 6H_2O$:	Gefunden von Lindboom:
Na_2O = 22.49 %	21.63 %
P_2O_5 = 51.43 „	51.79 „
H_2O = 26.08 „	26.03 „
100.00 %	99.45 %

Stellt man Natriumtrimetaphosphat nach den Angaben von Fleitmann und Henneberg sowie von Lindboom dar, so macht es zwar keine Schwierigkeiten, ein Präparat zu erzielen, welches bei der Analyse Zahlen liefert, die fast genau mit den aus der Formel $Na_3P_3O_9 + 6H_2O$ bezeichneten übereinstimmen, indessen ist das erhaltene Salz gewöhnlich doch noch nicht ganz rein, denn die verdünnte Lösung desselben liefert auf Zusatz von Chlorbaryum, Bleinitrat, Zinkacetat u. s. w. Niederschläge, selbst wenn das Salz mehrmals umkrystallisiert worden war. Auch Tammann[1] findet, dafs selbst die am besten ausgebildeten Krystalle des Natriumtrimetaphosphats durch etwa 1 % eines anderen Metaphosphats verunreinigt sind; nach demselben läfst sich indessen das Natriumsalz durch fraktionierte Fällung mit Alkohol leicht von der Beimengung befreien und im reinen Zustande erhalten.

Tammann vermutet in der Verunreinigung ein neues Natriummetaphosphat; die von demselben hierfür vorgebrachten Gründe sind indessen nicht als beweiskräftig zu bezeichnen, vielmehr dürfte nach meinem Ermessen nur eine Verunreinigung des Trimetaphosphats mit saurem Natriumpyrophosphat und eventuell auch mit Hexametaphosphat vorliegen;[2] letzteres entsteht stets, wenn beim Erhitzen des Phosphorsalzes einzelne, direkt am Platingefäfs liegende Teile des Rückstandes bis zum Schmelzen erhitzt werden; andererseits enthält auch der Rückstand selbst bei längerem Erhitzen des

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 125—126. — *Journ. pr. Chem.* **45** (1892), 424—425.

[2] Tammann hat die Lösung des unreinen Natriumtrimetaphosphats mit wenig Chlorbaryum gefällt und aus dem weifsen, voluminösen, leicht auswaschbaren Barytniederschlage durch Umsetzung mit Natriumsulfat das betreffende, als Verunreinigung vorliegende, vermeintlich neue Natriummetaphosphat erhalten; dasselbe krystallisiert nicht und giebt mit Silbernitrat, Chlorbaryum, Chlorcalcium, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinksulfat flockige, voluminöse Niederschläge; durch diese Metallfällungen soll sich nach Tammann das neue Metaphosphat wesentlich vom Natriumhexametaphosphat unterscheiden. — Mit einer $Na_2H_2P_2O_7$ und Hexametaphosphat enthaltenden Lösung lassen sich indessen ähnliche Reaktionen erzielen.

Phosphorsalzes sehr häufig noch saueres Pyrophosphat beigemengt (vergl. weiter unten).

Handelt es sich um die Gewinnung eines ganz reinen Natriumtrimetaphosphats, so kann man aus dem unreinen Salze zunächst das Bleitrimetaphosphat herstellen und dieses mit Natriumsulfat umsetzen.

Aus einer verdünnten Lösung des saueren Natriumpyrophosphats ($Na_2H_2P_2O_7 + 6\,H_2O$) wird durch Zusatz von überflüssigem Bleinitrat alle Pyrophosphorsäure als unlösliches Bleisalz ausgefällt; im Filtrat läfst sich nach dem Kochen mit Salpetersäure durch Molybdänlösung keine Phosphorsäure mehr nachweisen.

Ebenso wird aus einer Lösung von Natriumhexametaphosphat alle Hexametaphosphorsäure durch überschüssige Bleinitratlösung ausgefüllt.

Versetzt man daher die Lösung des unreinen Natriumtrimetaphosphats in der Kälte mit überschüssiger Bleinitratlösung,[1] so werden die beigemengte Pyrophosphorsäure und Hexametaphosphorsäure in Form ihrer unlöslichen Bleisalze abgeschieden,[2] während das in Wasser etwas lösliche Bleitrimetaphosphat nicht mit ausfällt.

Da letzteres indessen nicht leicht löslich ist, so darf man bei der Fällung nicht zu konzentrierte Lösungen verwenden; nach dem Zusatz der überschüssigen, kalten Bleinitratlösung rührt oder schüttelt man gut um und filtriert sofort; aus dem Filtrat scheiden sich dann alsbald Krystalle des reinen Bleitrimetaphosphats ab und nach Verlauf einiger Tage ist die Hauptmenge des Salzes auskrystallisiert. Da sich die Lösung des Bleisalzes beim Kochen zersetzt, so ist die Fällung in der Kälte (bei Zimmertemperatur) vorzunehmen; liegt ferner ein hoher Gehalt des Natriumtrimetaphosphats an sauerem Natriumpyrophosphat vor (erkenntlich an der stark saueren Reaktion der Lösung bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator), so ist es zweckmäfsig, die Lösung vor der Fällung mit Bleinitrat mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn zu neu-

---

[1] Bleiacetat darf dabei nicht angewendet werden, da auch reines Natriumtrimetaphosphat damit einen Niederschlag liefert, vgl. Fleitmann und Henneberg, *Lieb. Ann.* **65**, 313.

[2] Behandelt man den ausgewaschenen, unlöslichen Bleiniederschlag mit Schwefelammonium und filtriert, so erhält man eine klare Lösung, die mit Silbernitrat, Baryum-, Calciumchlorid u. s. w. starke, flockige Niederschläge erzeugt, demnach ein ganz analoges Verhalten zeigt, wie die von Tammann aus dem Barytniederschlage durch Umsetzung mit Natriumsulfat erhaltene Lösung.

tralisieren, da die sonst frei werdende gröfsere Menge von Salpetersäure auf das Bleitrimetaphosphat zersetzend einwirken könnte.

Die Analyse des auf die beschriebene Weise erhaltenen Bleitrimetaphosphats ergab bei zwei Präparaten die folgenden Zahlen:

Berechnet für $Pb_3(PO_3)_6 + 3H_2O$:	Gefunden: I.	II.
PbO = 58.23%	57.75	58.35%
P_2O_5 = 37.07 „	37.30	—
H_2O = 4.70 „	4.56	5.00%
100.00%	99.61	

Zersetzt man nun das Bleisalz durch längeres (mindestens 48stündiges) Digerieren mit einer Lösung von Natriumsulfat (das nicht im Ueberschufs zu verwenden ist), so erhält man eine Lösung vom reinem Natriumtrimetaphosphat, die auf Zusatz von Silbernitrat, Bleinitrat, Baryum- und Calciumchlorid vollkommen klar bleibt.

Die dem nach dem Verfahren von Fleitmann und Henneberg dargestellten Natriumtrimetaphosphat ursprünglich beigemengten Verunreinigungen lassen sich demnach durch die Fällung mit Bleinitrat vollständig beseitigen. — Immerhin ist das beschriebene Verfahren zur Reindarstellung von Natriumtrimetaphosphat als etwas umständlich und mühsam zu bezeichnen; auch werden kleine Mengen von Bleitrimetaphosphat sehr leicht von dem Bleiniederschlage mit niedergerissen, aus welchem Grunde ein sofortiges Filtrieren des Bleiniederschlages wesentlich ist.

Sehr leicht kann man indessen auf dem folgenden Wege zu einem ganz reinen Natriumtrimetaphosphate gelangen.

Nach Jamieson[1] erhitzt man zur Herstellung des unlöslichen Natriummonometaphosphats ein Gemenge von gleichen Teilen Natriumpyrophosphat ($Na_4P_2O_7$) und Salmiak schnell bis zum Rotglühen, wobei Ammoniak, Wasser, sowie der überschüssige Salmiak entweichen und ein Gemenge von Chlornatrium mit monometaphosphorsaurem Natrium zurückbleibt:

$$Na_4P_2O_7 + 2NH_4Cl = 2NaCl + 2NaPO_3 + 2NH_3 + H_2O.$$

Dem Rückstande entzieht Jamieson das Kochsalz durch Auskochen mit verdünntem Weingeist. — Zur Ausführung des Verfahrens von Jamieson wurde ein Gemenge von gleichen Teilen entwässertem Natriumpyrophosphat und Salmiak im Porzellantiegel über freier

[1] *Ann. Pharm.* **59**, 350.

Flamme bis zum Entweichen des überschüssigen Salmiaks erhitzt.[1] Der Rückstand löste sich zum gröfsten Teil in Wasser auf und nur sehr wenig Natriummonometaphosphat blieb ungelöst zurück; die Analyse der ungelösten ausgewaschenen und getrockneten Substanz ergab den Gehalt an P_2O_5 bei zwei Bestimmungen zu 70.44 und 70.68 % (berechnet für $NaPO_3$ 69.61 % P_2O_5); es liegt demnach in der That Natriummonophosphat vor.

In der wässerigen Lösung, welche bei weitem die Hauptmenge der Phosphorsäure enthält, waren reichliche Mengen von Natriumtrimetaphosphat vorhanden; der Nachweis erfolgte in der Weise, dafs durch Umsetzung mit Bleinitrat Bleitrimetaphosphat hergestellt wurde.[2] Ferner reagierte die Lösung neutral; saures Pyrophosphat war demnach nicht vorhanden. Erhitzt man über freier Flamme, so läfst es sich nicht vermeiden, dafs an den Tiegelwandungen etwas von der Reaktionsmasse bis über den Schmelzpunkt erhitzt wird und teilweise zum Schmelzen kommt; dann entsteht aber auch stets mehr oder weniger Hexametaphosphat, daran erkenntlich, dafs die wässerige Lösung des Rückstandes mit vielen Metallsalzlösungen Niederschläge liefert, die häufig terpentinartige Beschaffenheit haben, wie z. B. die Fällung mit Calciumchlorid. — Aus der oben angeführten Reaktionsgleichung ist ersichtlich, dafs theoretisch auf 1 Mol. Natriumpyrophosphat 2 Mol. Chlorammonium anzuwenden sind, resp. auf 266 Teile $Na_4P_2O_7$ 107 Teile NH_4Cl. In dem von Jamieson verwendeten Gemenge gleicher Gewichtsmengen ist demnach ein grofser Überschufs von Salmiak vorhanden.

In der That liefern Mischungen mit weniger Salmiak (z. B. 21 g $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ und 7 g NH_4Cl, ferner wasserfreies 17 g $Na_4P_2O_7$ und 10 g NH_4Cl), im Porzellantiegel über freier Flamme bis zum Entweichen des überschüssigen Salmiaks erhitzt, ganz ähnliche Ergebnisse; behandelt man den Rückstand mit kaltem Wasser, so geht derselbe fast vollständig in Lösung und nur sehr wenig Natriummonophosphat bleibt ungelöst zurück; mitunter löst sich auch der Glührückstand ganz ohne Hinterlassung von unlöslichem Phosphat in Wasser klar auf. Die wässerige, neutral reagierende Lösung enthält stets Natrium-

---

[1] Mischt man $Na_4P_2O_7$ und NH_4Cl im Mörser, so ist schon in der Kälte eine geringe Ammoniakentwickelung wahrnehmbar.

[2] Dabei mufs die Lösung natürlich so weit verdünnt werden, dafs Chlorblei nicht zur Ausscheidung gelangen kann. Die Analyse des Bleitrimetaphosphats ergab 4.97 % Wasser und 58.55 % PbO (berechnet für $Pb_3(PO_3)6 + 3H_2O$ 4.70 % H_2O und 58.23 % PbO).

trimetaphosphat als Hauptbestandteil, neben kleineren Mengen von Hexametaphosphat.

Behandelt man den Rückstand zunächst mit einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge von Wasser, so löst sich (neben Trimetaphosphat) wesentlich das beigemengte Hexametaphosphat (mit Baryum- und Calciumchlorid entstehen starke Niederschläge); der ungelöste Rest liefert dann eine Lösung, die mit Baryum- und Calciumchlorid nur noch ganz schwache Fällungen liefert und fast reines Natriumtrimetaphosphat enthält.[1]

Um die beim teilweisen Schmelzen der Masse eintretende Bildung von Hexametaphosphat zu vermeiden, wurde versucht, die Mischung von Pyrophosphat und Salmiak nicht über freier Flamme, sondern längere Zeit auf etwa nur 300°[2] zu erwärmen. Als z. B. 9 g $Na_4P_2O_7$ mit 4 g NH_4Cl (berechnet 3.6 g) sechs Stunden lang auf 296° erhitzt wurden, löste sich der Rückstand fast vollständig in Wasser, die Lösung reagierte neutral und enthielt fast nur Trimetaphosphat, dann auf Zusatz von Calciumchlorid, Zinkacetat u. s. w. entstanden nur sehr geringe Niederschläge. — Da sich beim Erhitzen des gewöhnlichen Dinatriumorthophosphats ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) Natriumpyrophosphat bildet (nach H. Rose[3] geht das Orthophosphat schon bei 240° in das Pyrophosphat über), so wurde versucht, durch längeres Erhitzen einer Mischung von Dinatriumorthophosphat mit Ammoniumsalz Trimetaphosphat zu erzeugen. 60 g $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ wurden mit 17 g Ammoniumnitrat (berechnet 13.4 g) im Mörser verrührt und die entstandene teigförmige Masse 6 Stunden auf 300° erhitzt. Nach dem Erhitzen war die Masse weifs und fein krystallinisch geworden, enthielt kein Ammoniak mehr und löste sich in Wasser klar auf; die Lösung lieferte mit Magnesiamischung und Ammoniak keinen Niederschlag, ferner mit Baryum- und Calciumchlorid sowie

---

[1] Eine derartige Lösung wurde in überschüssige Chlorbariumlösung eingetragen und der entstehende geringe Niederschlag abfiltriert; nach einiger Zeit hatten sich hübsche Krystalle des in Wasser schwer löslichen Bariumtrimetaphosphat ausgeschieden. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

Berechnet für $Ba_3(PO_3)_6 + 6H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 10.88%	10.69%
BaO = 46.19 „	46.19 „

[2] Das Graham'sche Salz schmilzt nach Corneley bei etwa 617°.

[3] *Pogg. Ann.* **76**, 13.

mit Zinkacetat nur sehr geringe Fällungen und enthielt demnach fast reines Natriumtrimetaphosphat; übrigens konnte auch durch Darstellung des Bleitrimetaphosphats die Anwesenheit der Trimetaphosphorsäure nachgewiesen werden.

Die wässerige Lösung des auf 300° erhitzten Rückstandes lieferte beim Eindunsten Krystalle von reinem Natriumtrimetaphosphat, welche, in Wasser gelöst, mit Metallsalzlösungen keine Fällungen erzeugten.

Das beschriebene Verfahren, welches kurz darin besteht, dafs man das überall leicht genügend rein zu beschaffende krystallisierte Natriumorthophosphat ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) mit Ammoniumnitrat im Verhältnis von etwa 3 : 1 mischt, die Mischung längere Zeit (etwa 6 Stunden) auf 300° erhitzt, dann den Rückstand in kaltem Wasser löst (etwa ungelöst zurückgebiebenes Natriummonometaphosphat ist abzufiltrieren) und aus der Lösung das Trimetaphosphat auskrystallisiren läfst, bietet nach meinem Ermessen den einfachsten Weg zur Herstellung eines vollkommen reinen Natriumtrimetaphosphats.

Zwei nach diesem Verfahren von Herrn A. Wiesler hergestellte Präparate zeigten nach dessen Analysen die folgende Zusammensetzung:

Berechnet für $Na_3P_3O_9 + 6H_2O$:	Gefunden: I.		II.
Na_2O = 22.49%	—	—	—
P_2O_5 = 51.43 „	51.44	51.34	51.38%
H_2O = 26.08 „	25.90	25.92	—
100.00%			

Nach Fleitmann und Henneberg (a. a. O., S. 316) läfst sich Natriumtrimetaphosphat auch in der Weise darstellen, dafs man eine gröfsere Menge geschmolzenes hexametaphosphorsaures Natrium sehr langsam abkühlen läfst; man erhält dann eine krystallinische Masse,[1] die mit nicht zu viel warmem Wasser ausgelaugt wird; in der konzentrierten Lösung bilden sich dann zwei Schichten, deren

[1] Bei raschem Abkühlen erhält man bekanntlich das glasige Graham'sche Salz. — Um die langsame Abkühlung in einfacher Weise zu erzielen, bringen Fleitmann und Henneberg eine grofse Quantität Hexametaphosphat in einem Platintiegel, den sie mit einem oder mehreren hessischen Tiegeln umgeben, in einem Kohlenfeuer zum Schmelzen und lassen den Tiegel im Ofen ruhig erkalten.

obere, gröfsere wesentlich Natriumtrimetaphosphat, deren untere dagegen Natriumhexametaphosphat gelöst enthält und welche sich erst bei Zusatz von viel Wasser mischen. TAMMANN[1] erhielt nach diesem Verfahren ein reines Präparat, welches sich als frei von denjenigen Verunreinigungen erwies, die dem aus Ammoniumnatriumorthophosphat hergestellten Salze beigemengt waren.

Indessen ist doch dieses Darstellungsverfahren nicht gerade als ganz einfach zu bezeichnen, immerhin liegt ferner die Möglichkeit der Verunreinigung des auskrystallisirenden Trimetaphosphats durch Hexametaphosphat vor und endlich erhalten die verwendeten Platingefäfse bei Ausführung desselben sehr leicht Risse und Sprünge.

Aus den angeführten Gründen halte ich das von mir ausgearbeitete Darstellungsverfahren für bequemer und leichter zu einem reinen Präparate führend, als die beiden von FLEITMANN und HENNEBERG angegebenen. Reines Trimetaphosphat reagiert sowohl gegen Methylorange als auch gegen Phenolphtaleïn neutral, d. h. die mit Methylorange versetzte wässerige Lösung nimmt auf Zusatz einiger Tropfen $^1/_{10}$-Normalsalzsäure Lachsfarbe an und Phenolphtaleïn wird durch Zusatz weniger Tropfen von $^1/_{10}$-Normalkalilauge gerötet; die Rotfärbung bleibt auch bei Siedehitze einige Zeit bestehen; fügt man dagegen überschüssige neutrale Chlorcalciumlösung hinzu, so verschwindet die Rotfärbung bei Siedehitze unter Abscheidung von Calciumphosphat (anscheinend Orthophosphat) alsbald; läfst man bei Siedehitze kohlensäurefreie Kalilauge zufliefsen, bis schliefslich dauernde Rotfärbung auftritt, so verbraucht man auf 1 Mol. Triphosphat annähernd 3 Mol. KOH. —

Bei der Ermittelung der äquivalenten Leitfähigkeiten von $Na_3(PO_3)_3 + 6\,H_2O$[2] erhielt Herr A. WIESLER die folgenden Ergebnisse:

(Siehe Tabelle, S. 386.)

Daraus ergiebt sich die Differenz:

$$\Delta_{1024} - \Delta_{32} = 122.4 - 89.5 = \mathbf{32.9}.$$

Nach der OSTWALD-WALDEN'schen Regel ist demnach die Trimetaphosphorsäure als dreibasische Säure zu betrachten, in Übereinstimmung mit der früheren Auffassung von FLEITMANN und HENNEBERG.

---

[1] *Journ. pr. Chem.* **45** (1892), 425.

[2] Hergestellt aus $Na_2xPO_4 + 12\,H_2O$ und NH_4NO_3 nach dem von mir im Vorstehenden beschriebenen Verfahren.

Verdünnung in Litern v	λ_1	λ_2	λ_3	Äquivalentleitfähigkeit λ (Mittel)
1	48.0	49.7	47.9	48.5
2	57.7	58.3	57.7	57.9
4	65.5	65.5	65.7	65.7
8	74.1	73.5	74.1	73.9
16	83.7	83.3	83.7	83.6
32	89.5	89.2	89.5	89.5
64	98.0	97.4	89.4	97.9
128	106.2	105.3	106.2	105.9
256	109.5	109.6	109.5	109.5
512	118.7	118.7	—	118.7
1024	122.4	122.4	—	123.4

Herr Wiesler hat ferner die Überführungszahlen von Natriumtrimetaphosphatlösungen ermittelt, worüber derselbe später berichten wird.

II. Über Trimethaphosphate.

Von Fleitmann und Henneberg (a. a. O.) sind folgende Trimetaphosphate dargestellt und analysiert:

1. $Na_3P_3O_9 + 6H_2O$,
2. $Ag_3P_3O_9 + H_2O$,
3. $Pb_3(P_3O_9)_2 + 3H_2O$,
4. $Ba_3(P_3O_9)_2 + 6H_2O$,
5. $BaNaP_3O_9 + 4H_2O$.

Lindboom (a. a. O.) beschreibt aufser diesen Trimetaphosphaten noch die folgenden Salze:

6. $K_3P_3O_9$,
7. $(NH_4)_3P_3O_9$,
8. $Mg_3(P_3O_9)_2$ (mit 12 oder 15 aq),
9. $Fe_3(P_3O_9)_2 + 12\,aq$,
10. $Mn_3P_6O_{18} + 11\,aq$;

ferner die folgenden Doppelsalze:

a) $NH_4BaP_3O_9 + aq$,
b) $KBaP_3O_9 + aq$,
c) $NaSrP_3O_9 + 3\,aq$,
d) $NaCaP_3O_9 + 3\,aq$,
e) $NaMgP_3O_{18} + 5\,aq$.
f) $Na_4NiP_6O_{18} + 8\,aq$,
g) $Na_4CoP_6O_{18} + 8\,aq$.

Tammann, dem die Arbeit Lindboom's anscheinend unbekannt geblieben, hat aufserdem noch folgende Trimetaphosphate dargestellt und analysiert (a. a. O. S. 425—427):

$Mn_3(P_3O_9)_2 + 9H_2O$
$Co_3(P_3O_9)_2 + 9H_2O$
$Zn_3(P_3O_9)_2 + 9H_2O$ [1]
$Cu_3(P_3O_9)_2 + 9H_2O$ [1]
$Ni_2Na_2(P_3O_9)_2 + 9H_2O$.

Bei der Darstellung von Trimetaphosphaten erhielt ich Ergebnisse, die mit denen von Fleitmann und Henneberg sowie von Lindboom gut übereinstimmen und auf deren Wiedergabe aus diesem Grunde verzichtet werden soll. — Hervorzuheben ist die Neigung der Trimetaphosphorsäure, Doppelsalze zu bilden. Versetzt man z. B. die Lösung von Natriumtrimetaphosphat selbst mit einem grofsen Überschufs von Chlorcalcium, so krystallisiert nicht Calciumtrimetaphosphat, sondern stets das Calciumnatrium-Doppelsalz in Form büschelförmig gruppierter Krystallnadeln aus. — Dient als Ausgangsmaterial ein unreines Natriumtrimetaphosphat, so versetzt

[1] Lindboom erhielt bei dem Versuch, Kupfertrimetaphosphat herzustellen, stets Kupferpyrophosphat; ähnliche Ergebnisse beobachtete neuerdings Herr Wiesler in meinem Laboratorium; die Analysenzahlen Tammann's (l. c. S. 427) sprechen jedenfalls auch für eine erhebliche Verunreinigung seines Präparates durch Kupferpyrophosphat. —

Ferner wurden von dem Verfasser bei dem Versuche, Zinktrimetaphosphat darzustellen, Präparate erhalten, deren Analysen auf die Zusammensetzung eines Zinknatriumpyrophosphats deuten; erhalten wurden die Präparate durch Zusatz von überschüssigem Zinkacetat zur Lösung von unreinem Natriumtrimetaphosphat, Abfiltrieren des sofort entstehenden Niederschlages und ruhiges Stehenlassen des klaren Filtrats.

Die Analyse der Präparate I und II ergab:

	I		II
ZnO	28.28	28.22	25.42 %
Na_2O (aus der Differenz)	—	—	8.77 „
P_2O_5	38.82	38.62	37.16 „
H_2O	28.68	28.76	28.65 „
			100.00 %

Fleitmann und Henneberg geben (*Lieb. Ann.* **65**, 315) an, dafs die vorläufigen Analysen eines Zinknatriumtrimetaphosphatdoppelsalzes stets das Verhältnis von 1 Mol. Na_2O zu 2 Mol. ZnO ergeben hätten; auch bei dem Salze II ist dies annähernd der Fall, aber das Verhältnis von P_2O_5 zu $ZnO + Na_2O$ ist 1 : 2 (genauer 1 : 1.73), während bei einem Trimetaphosphat letzteres 1 : 1 sein müfste.

man die Lösung desselben mit überschüssigem Chlorcalcium, fügt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und läfst darauf Kalkwasser (oder Kalkmilch) in der Kälte unter Umrühren zufliefsen, bis die Rotfärbung kurze Zeit stehen bleibt. Es gelingt auf diese Weise, die beigemengte Pyrophosphorsäure zu entfernen, welche in Form des unlöslichen Calciumpyrophosphats ($Ca_2P_2O_7$) ausfällt;[1] darauf filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und überläfst das Filtrat der freiwilligen Verdunstung. Die analytischen Ergebnisse bei zwei lufttrockenen Präparaten führten zu der Formel $CaNaP_3O_9 + 2H_2O$.[2]

Berechnet	I				II
CaO = 16.67 %	—	—	16.70	16.82	16.50
Na_2O = 9.23 „	—	—	—	—	—
P_2O_5 = 63.39 „	—	—	63.41	—	—
H_2O = 10.71 „	11.05	11.11	—	—	11.06
100.00 %					

III. Zersetzung des Phosphorsalzes und des Mononatriumorthophosphats durch Erhitzen.

Es erschien mir wünschenswert, die durch Erhitzen eintretende Zersetzung des Natriumammoniumorthophosphats [$NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$] näher zu studieren, um insbesondere zu ermitteln, bei welcher Temperatur das zunächst gemäfs der Gleichung:

$$2NaNH_4HPO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

gebildete sauere Natriumpyrophosphat in Metaphosphat überzugehen beginnt. Phosphorsalz schmilzt bei etwa 79°. Schon bei etwa 96° beginnt das Salz Ammoniak abzugeben. 3.6177 g Phosphorsalz wurden im Wasserbade 3 Stunden lang auf 100° erwärmt; dabei gingen 0.0215 g oder rund 0.6 % Ammoniak fort; der gesamte Gewichtsverlust (NH_3 und H_2O) betrug 0.2530 g (7 %). Der Rück-

[1] Vgl. v. Knorre: „Über die Trennung und Bestimmung der Pyro- und Metaphosphorsäure", *Z. angew. Chem.* **1892**, 639.

[2] Dieselbe Verbindung, aber mit drei Molekülen Krystallwasser, beschreibt bereits Lindboom. — Dem Baryumnatriumtrimetaphosphat kommt nach den Untersuchungen von Fleitmann und Henneberg sowie von Lindboom die Formel $BaNaP_3O_9 + 4H_2O$ zu, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der eigenen Versuche; in einem Falle entsprach indessen die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Salzes der Formel $2(BaNaP_3O_9) + 3H_2O$ (gefunden H_2O 6.37 %, P_2O_5 49.91 %, berechnet 6.37 und 50.23 %); das Salz $BaNaP_3O_9 + 4H_2O$ verwittert an der Luft und verliert im Wasserbade etwa so viel Wasser, dafs dann die Zusammensetzung der Formel $2(BaNaP_3O_9) + 3H_2O$ entspricht.

stand enthielt bereits geringe Mengen von Pyrophosphat, denn die wässerige Lösung des Rückstandes lieferte mit Zinkacetat einen Niederschlag, der sich in Essigsäure nicht mehr vollkommen löste.[1] Um zu ermitteln, bei welcher Temperatur das Orthophosphat vollständig in das Pyrophosphat übergeführt ist, wurden die Gewichtsverluste bestimmt, welche eine gewogene Menge von Phosphorsalz (10.9136 g) bei verschiedenen, allmählich gesteigerten Temperaturen erleidet; das Erhitzen währte bei jeder Temperatur etwa 5 bis 7 Stunden. Die Gewichtsverluste (Wasser und Ammoniak) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	Gramm	Prozente	Beschaffenheit des Rückstandes
100°	0.8938	8.2	Geschmolzen, krystallinisch, durchsichtig
105°	0.9440	8.6	„ „ „
125°	1.6068	14.7	„ „ „
150°	3.5130	32.3	„ „ „
175°	3.9564	36.2	„ „ „
200°	4.6490	42.6	Weifs, porzellanartig, undurchsichtig
225°	4.7928	43.9	„ „ „
235—245°	4.8454	44.4	„ „ „
255°	4.8768	44.7	„ „ „
280°	4.9828	45.6	„ „ „
295°	5.0750	46.5	„ „ „

Es folgt aus den angeführten Daten, dafs bereits bei der Temperatur von 200° das Phosphorsalz in saures Natriumpyrophosphat $Na_2H_2P_2O_7$ übergegangen ist (berechneter Gewichtsverlust 42.1%, gefunden bei 200° 42.6%).

Das auf 280° erhitzte Präparat enthielt bereits erhebliche Mengen von unlöslichem Monophosphat beigemengt; die wässerige Lösung brachte Eiweifs sofort zum Koagulieren und reagierte stark sauer, enthielt demnach sowohl lösliches Metaphosphat als auch das Pyrophosphat $Na_2H_2P_2O_7$. In der Lösung liefsen sich ferner kleinere Mengen von Ammoniak deutlich nachweisen. Ein Teil des bei 295° getrockneten Rückstandes wurde schliefslich noch fünf Stunden lang auf 335° erhitzt; nach längerem Liegen an der Luft zeigte der auf 335° erhitzte Rückstand folgende Zusammensetzung:

Wasser (Glühverlust)	4.54%
Unlösliches Phosphat	71.41 „
Lösliches Phosphat (aus der Differenz bestimmt)	24.05 „
	100.00%

[1] $Zn_3P_2O_8$ ist in Essigsäure leicht löslich, $Zn_2P_2O_7$ dagegen unlöslich.

Die vom unlöslichen Metaphosphat abfiltrierte wässerige Lösung enthielt wiederum sowohl Metaphosphat als auch saures Pyrophosphat gelöst.

Bei einem weiteren Versuche wurde nicht nur der durch Erhitzen eintretende gesamte Gewichtsverlust, sondern auch die Menge des entweichenden Ammoniaks ermittelt.

Zeitdauer der jeweiligen Erhitzung. Stunden	Temperatur	Gewichtsverlust ($NH_3 + H_2O$) %	Prozente Ammoniak (NH_3)
1.5	130°	28.02	2.89
1.5	200°	42.15	5.74
1.0	290°	47.70	7.63
3	310°	50.37	8.17

Die Hauptmenge des auf 310° erhitzten Rückstandes bestand aus unlöslichem Natriummetaphosphat; durch Behandeln mit kaltem Wasser ging aber auch saures Natriumpyrophosphat und Natriumtrimetaphosphat in Lösung. Letzteres wurde nachgewiesen durch Herstellung des Bleitrimetaphosphats; die neutralisierte Lösung wurde mit Bleinitratlösung gefällt und das unlösliche Bleipyrophosphat abfiltriert; die aus dem Filtrat sich ausscheidenden charakteristischen Bleitrimetaphosphatkrystalle zeigten die folgende Zusammensetzung:

Berechnet für $Pb_3(PO_3)_6 + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 4.70%	4.91%
PbO = 58.23 „	57.99 „
P_2O_5 = 37.07 „	36.92 „
100.00%	99.82%

Aus den mitgeteilten Versuchen ergiebt sich, dafs die letzten Reste des Ammoniaks nur sehr langsam entweichen.

Phosphorsalz enthält 8.13% Ammoniak; durch das Erhitzen auf 200° entwichen 5.74%, bei 290° 7.63% und erst bei 310° war alles Ammoniak aus dem Rückstand entfernt.

Dafs sich beim Erhitzen des Phosphorsalzes als wesentliches Produkt zunächst saures Natriumpyrophosphat ($Na_2H_2P_2O_7$) bildet, läfst sich auch direkt nachweisen. Reines Phosphorsalz (Glühverlust 51.17%, berechnet 51.19%) wurde fünf Stunden lang auf 285° erhitzt. Der weifse, undurchsichtige, porzellanartige Rückstand enthielt noch Ammoniak in deutlich nachweisbarer Menge und lieferte geglüht einen Gewichtsverlust von 7.90% (berechnet für $Na_2H_2P_2O_7$ 8.10%). Die Masse wurde gepulvert, mit kaltem Wasser extrahiert, der Rück-

stand von unlöslichem Monophosphat abfiltriert und die Lösung an der Luft derfreiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen krystallisierten reichliche Mengen der Verbindung $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$ aus und zwar in den charakteristischen durchsichtigen, platten hexagonalen Säulen.

Berechnet für $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$:[1]		Gefunden:
Na_2O	= 18.79 %	—
P_2O_5	= 43.03 „	43.40 %
$7H_2O$	= 38.18 „	38.20 „
	100.00 %	

Die Bildung des unlöslichen Natriummonometaphosphats beginnt bei etwa 245°.

Bei siebenstündigem Erhitzen von Phosphorsalz auf 240° konnte die Bildung eines unlöslichen Rückstandes noch nicht beobachtet werden; durch längeres Erhitzen auf 250° waren indessen bereits geringe Mengen von unlöslichem Monophosphat entstanden und bei 280° liefsen sich bereits ziemlich erhebliche Mengen von unlöslichem Metaphosphat nachweisen.[2] — Der Beginn der Bildung von löslichem

[1] Fleitmann und Henneberg geben an, dafs das bei 220° getrocknete Salz $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$ schon nach 1 Stunde nicht mehr an Gewicht abnimmt und beim Glühen noch 4.07—4.38 % Wasser verliert (*Lieb. Ann.* **64**, 328), entsprechend der Formel eines $^2/_3$ gesättigten Natriumtetraphosphats, $2Na_2O$, H_2O, P_2O_5 (Rechnung 4.18 %). Diese Angabe der genannten Forscher konnte indessen von mir nicht bestätigt werden. Das reine Salz $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$ lieferte nach 7 stündigem Erhitzen auf 240° einen weifsen, undurchsichtigen Rückstand, welcher durch Glühen 8.29 % Wasser verlor (berechnet für $Na_2H_2P_2O_7$ 8.10 %); entgegen den Angaben von Fleitmann und Henneberg ist demnach $Na_2H_2P_2O_7$ bei 240° noch beständig, was auch schon daraus folgt, dafs der durch fünfstündiges Erhitzen von Phosphorsalz auf 285° erhaltene Rückstand im wesentlichen aus $Na_2H_2P_2O_7$ bestand. Ferner giebt Th. Graham (*Pogg. Ann.* **32**, 56) an, dafs NaH_2PO_4 zwischen 190 — 204° in $Na_2H_2P_2O_7$ übergeht und dafs dieser Rückstand nunmehr 1 Stunde auf 232° erhitzt werden kann, ohne Wasser zu verlieren; ja selbst bei 241° getrocknet verlor er nach Graham nicht merklich an Gewicht. — Endlich wurde von dem Verfasser eine zweite Probe der krystallisierten Verbindung $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$ bei 160° getrocknet und verlor 32.45 % Wasser (berechnet für $6H_2O$ 32.72 %); längere Zeit bei 250° getrocknet gingen 33.75 % Wasser fort und der Beginn der Bildung von unlöslichem Monometaphosphat konnte beobachtet werden.

[2] Th. Graham (*Pogg. Ann.* **32**, 61) erhitzte $Na_2H_2P_2O_7$ mehrere Tage auf etwa 315°; der Rückstand enthielt noch 0.37 % Wasser und hinterliefs beim Auflösen in Wasser 7—18 % unlösliches Metaphosphat.

Natriumtrimetaphosphat liegt bei etwa 240°; wie bereits erwähnt, war durch siebenstündiges Erhitzen von Phosphorsalz auf 240° noch kein Monophosphat entstanden, wohl aber liefsen sich aus der neutralisierten wässerigen Lösung, welche Eiweifs zum Koagulieren brachte, durch Fällung mit Bleinitrat und Beseitigung des ausgeschiedenen Bleipyrophosphats geringe Mengen von Bleitrimetaphosphat abscheiden. — Hat sich bereits unlösliches Metaphosphat gebildet, so lassen sich auch stets in der wässerigen Lösung erheblichere Mengen von Trimetaphosphorsäure nachweisen.

Ähnliche Ergebnisse, wie mit dem Phosphorsalz, wurden auch beim Erhitzen von Mononatriumorthophosphat ($NaH_2PO_4 + H_2O$) erhalten.

In Übereinstimmung mit den Angaben Graham's war das Salz durch dreiundeinhalbstündiges Erhitzen auf 210° in saures Natriumpyrophosphat ($Na_2H_2P_2O_7$) übergegangen; Natriumtrimetaphosphat war nicht entstanden und die Lösung brachte Eiweifs nicht zum Koagulieren; auch bei Temperaturen bis zu 240° bestand der Rückstand ausschliefslich aus dem sauren Pyrophosphat.

Bei Temperaturen über 240° beginnt aber die Bildung von unlöslichem Metaphosphat, und zwar bildet sich daneben stets auch mehr oder weniger lösliches Trimetaphosphat.

Als das Salz $NaH_2PO_4 + H_2O$ einige Stunden auf 280° erhitzt worden war, hatte sich bereits ziemlich viel unlösliches Metaphosphat gebildet. Die wässerige Lösung enthielt neben viel saurem Pyrophosphat auch etwas Trimetaphosphat; aus der Lösung abgeschiedenes Bleitrimetaphosphat zeigte die folgende Zusammensetzung:

Berechnet für $Pb_3(P_3O_9)_2 + 3H_2O$:		Gefunden: I	Gefunden: II
H_2O	= 4.70 %	5.02	—
PbO	= 58.23 „	—	58.25
P_2O_5	= 37.07 „	37.20	—
	100.00 %		

IV. Zersetzung des Ammoniumorthophosphats durch Erhitzen.

Über das Verhalten der Ammoniumorthophosphate bei höherer Temperatur wird in der Litteratur nur angegeben, dafs dieselben bei mäfsigem Glühen einen Rückstand von Metaphosphorsäure hinterlassen, z. B.:

$$NH_4H_2PO_4 = HPO_3 + H_2O + NH_3.$$

Durch Kochen der wässerigen Lösungen soll das Triammoniumphosphat $(NH_4)_3PO_4$ zwei Drittel seines Ammoniakgehaltes, das Diammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$ dagegen die Hälfte des darin enthaltenen Ammoniaks verlieren; in siedender wässeriger Lösung ist also nur das primäre Salz $NH_4H_2PO_4$ beständig.

Eingehender studiert wurde von mir das Verhalten des Diammoniumorthophosphats, $(NH_4)_2HPO_4$, bei höheren Temperaturen. Bekanntlich verwittern die Krystalle des Salzes etwas an der Luft infolge Verlustes von Ammoniak; dementsprechend ist bei den bisherigen Analysen der Gehalt an Ammoniak stets etwas geringer gefunden worden, als der Formel $(NH_4)_2HPO_4$ entspricht (berechnet 25.83% NH_3); auch die Analyse des von mir verwendeten Salzes ergab nur einen Ammoniakgehalt von 24.40%.

Über das Verhalten speziell des Diammoniumphosphats bei erhöhter Temperatur ist im Gmelin-Kraut (6. Aufl., Bd. I, 2. Abt., S. 528) gesagt:

„Schmilzt in der Hitze, wird dann trocken und verwandelt sich in der Glühhitze unter langsamem und unvollständigem Verlust des Ammoniaks in Metaphosphorsäure, welche nach Pioust 62.2% (Rechnung 60.6) des Salzes beträgt."

Ob aber beim Erhitzen von Ammoniumorthophosphat, Pyrophosphat, Trimetaphosphat und etwa auch unlösliches Ammoniummetaphosphat entstehen, ist bisher noch nicht näher untersucht worden. Nach den Angaben von Fleitmann[1] geht das in Wasser leicht lösliche Ammoniumdimetaphosphat, $(NH_4)_2P_2O_6$, bei anhaltendem Erhitzen auf 200—250° ohne Gewichtsverlust in undurchsichtiges, unlösliches Ammoniummonometaphosphat NH_4PO_3 über, welches sich auch bei 300° nicht verändern soll, in der Glühhitze schmilzt und dabei nur einen Teil des Ammoniaks verliert.[2]

---

[1] *Pogg. Ann.* **78**, 223 u. 338.

[2] Durch eigene Versuche kann ich die Angabe Fleitmann's, dafs Ammoniumdimetaphosphat durch vorsichtiges Erhitzen auf etwa 200° in ein undurchsichtiges, in Wasser nicht lösliches Ammoniummetaphosphat übergeht, bestätigen; dasselbe findet auch Glatzel (l. c. S. 28), nach dessen Angaben (S. 92) ferner auch tetrametaphosphorsaures Ammonium, $(NH_4)_4P_4O_{14}+H_2O$, bei 150° das Krystallwasser vollständig verliert und in Wasser fast unlöslich wird.

Endlich erhielt auch Tammann (*Journ. prakt. Chem.* **1892**, 448 ff.) aus dem Ammoniumdimetaphosphat das unlösliche Ammoniummetaphosphat, dem er auf Grund seiner Untersuchungen die Formel eines Dekametaphosphats, $(NH_4)_{10}(PO_3)_{10}$ erteilt. Als sicher begründet ist indessen die Formel eines Dekametaphosphats doch wohl kaum zu bezeichnen. Durch längere Einwirkung der Lösungen von

Immerhin lag die Möglichkeit vor, dafs auch beim Erhitzen von Ammoniumorthophosphat mehr oder weniger des unlöslichen Ammoniummetaphosphats entstehen konnte, namentlich auch im Hinblick auf das Entstehen von unlöslichem Natriummonometaphosphat durch Erhitzen von Phosphorsalz und Natriummonoorthophosphat.

Für den Reaktionsverlauf:

$$\text{I. } (NH_4)_2HPO_4 = NH_4H_2PO_4 + NH_3$$

berechnet sich der Gewichtsverlust zu 12.88%; für:

$$\text{II. } 2(NH_4)_2HPO_4 = (NH_4)_2H_2P_2O_7 + H_2O + 2NH_3$$

zu 19.70%; für:

$$\text{III. } (NH_4)_2HPO_4 = NH_4PO_3 + H_2O + NH_3$$

zu 26.51% und endlich für

$$\text{IV. } (NH_4)_2HPO_4 = HPO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

zu 39,46%.

Bei drei- bis vierstündigem Erhitzen von Diammoniumorthophosphat in einer Platinschale wurden folgende Gewichtsverluste erhalten:

100°	1.34 %
135°	7.49 „
155°	11.75 „
166°	13.49 „
215°	20.98 „
250°	22.52 „
285°	24.85 „
350°	26.20 „
360°	27.39 „

Durch das Erhitzen auf 100° waren die Krystalle weifs und undurchsichtig geworden, enthielten aber noch keine Pyrophosphorsäure.

$SrCl_2$, $MnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ auf das unlösliche Ammoniumsalz erhielt Tammann Produkte, die noch Ammoniak enthielten; er nimmt nun an (S. 450), dafs bei noch längerer Einwirkungsdauer alles Ammonium substituiert werden würde und betrachtet die analysierten Produkte als Gemenge von schwer löslichem Ammoniummetaphosphat und dem von Ammonium freiem Substitutionsprodukte; es ergeben sich nun ganze Molekülzahlen für den Wassergehalt der Substitutionsprodukte, wenn man ihnen die Formeln von Dekametaphosphaten erteilt. Eine Stütze für diese Anschauung bildet nach Tammann der Umstand, dafs durch Einwirkung von Kalilauge ein Salz von der Formel $K_9NH_4(PO_3)_{10} + 10H_2O$ entsteht.

Durch Einwirkung heifsen Wassers löst sich das unlösliche Ammoniummetaphosphat unter Zersetzung leicht auf; nach Tammann zerfällt dabei 1 Mol. Dekametaphosphat in 2 Mol. Ammoniumpentametaphosphat.

Bei 155° bildete der Rückstand am oberen Rande der Schale eine undurchsichtige, weifse, poröse, porzellanartige Masse, die keine Pyrophosphorsäure enthielt und aus dem primären Ammoniumorthophosphat bestand (berechnet für $NH_4H_2PO_4$ 14.78% NH_3, gefunden 14.90%). Am Boden der Schale war der Rückstand indessen geschmolzen und bildete nach dem Erstarren eine krystallinische, halbdurchscheinende Masse, welche neben Orthophosphorsäure reichliche Mengen von Pyrophosphorsäure enthielt;[1] ferner liefsen sich aus der neutralisierten, wässerigen Lösung der krystallinischen Masse durch Zusatz von überschüssigem Bleinitrat und Beseitigung des sofort ausfallenden Bleiphosphatniederschlages nicht unerhebliche Mengen von Bleitrimetaphosphat abscheiden.

Der Ammoniakgehalt im geschmolzenen Anteil vom Rückstande wurde zu 16.00% gefunden, berechnet für das saure Ammoniumpyrophosphat $(NH_4)_2H_2P_2O_7$ 16.04%. — Aus den angeführten Versuchsergebnissen folgt, dafs zunächst im wesentlichen die Reaktion I eintritt, und dafs darauf das primäre Ammoniumorthophosphat schmilzt und unter Verlust von Wasser in saures Pyrophosphat übergeht:

$$2(NH_4H_2PO_4) = (NH_4)_2H_2P_2O_7 + H_2O;$$

neben der Bildung von Pyrophosphat als Hauptprodukt entsteht aber auch bereits etwas Ammoniumtrimetaphosphat. Bei 166° war der Rückstand zum Teil in eine zähflüssige, durchscheinende, fadenziehende und hygroskopische Masse übergegangen, welche 14.78% Ammoniak enthielt und in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht löslich war. Die Lösung koagulierte Eiweifs und lieferte mit Silbernitrat und Zinkacetat weifse Niederschläge; der Zinkniederschlag war in Essigsäure nur zum Teil löslich (Anwesenheit von Pyrophosphorsäure); mit Calcium- und Baryumchlorid entstanden keine Niederschläge, wohl aber bei gleichzeitigem Zusatz von Natriumacetat. Trimetaphosphorsäure liefs sich nur in Spuren nachweisen.

Bei 216° bildete der gesamte Rückstand eine zähflüssige, fadenziehende, durchsichtige, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Masse von folgender Zusammensetzung:[2]

[1] Die Anwesenheit von Pyrophosphorsäure läfst sich, wie bereits erwähnt, dadurch leicht erkennen, dafs der auf Zusatz von Zinkacetat entstehende Niederschlag sich in Essigsäure nur zum Teil löst (Zinkpyrophosphat ist in Essigsäure unlöslich).

[2] Mit der fünffachen Menge entwässerten Natriumpyrophosphats geschmolzen betrug der Gewichtsverlust ($NH_3 + H_2O$) 36.65%; der Ammoniakgehalt wurde ferner zu 11.33% ermittelt.

H_2O	25.33 %
NH_3	11.32 „
P_2O_5 (aus der Differenz bestimmt)	63.35 „
	100.00 %

Auf 2 Mol. P_2O_5 sind demnach in dem Rückstande 3 Mol. NH_3 enthalten.

Das Verhalten der wässerigen Lösung war dasselbe, wie es die Lösung des auf 166° erhitzten Rückstandes zeigte.

Nach dem Erhitzen auf 280° zeigte der durchsichtige, glasartige, beim Stehen an der Luft oberflächlich zerfliefsende Rückstand folgende Zusammensetzung:[1]

NH_3	9.16 %
P_2O_5	75.52 „
Wasser	15.32 „
	100.00 %

Die stark sauer reagierende wässerige Lösung brachte Eiweifs sofort (auch ohne Zusatz von Essigsäure) zum Koagulieren und lieferte mit Baryumchlorid, Bleinitrat und Zinkacetat starke Niederschläge, die sich im Überschufs der Phosphatlösung klar lösten; mit Chlorcalcium und Silbernitrat entstanden keine Fällungen, wohl aber bildeten sich solche auf Zusatz von Natriumacetat.

Aus der wässerigen Lösung schieden sich bei Zusatz von Alkohol Öltropfen aus; nach dem Absetzen wurde das Öl in möglichst wenig Wasser gelöst und die Fällung mit Alkohol wiederholt; die Analyse des zweimal gefällten Produktes ergab das molekulare Verhältnis zwischen P_2O_5 und NH_3 wie 1 : 1.6. Die wässerige Lösung des Öles lieferte mit Chlorbaryum und Silbernitrat weifse, flockige Niederschläge.[2]

Auch die auf 350 resp. 360° erhitzten Rückstände enthielten noch reichliche Mengen von Ammoniak und zeigten gegen Reagentien dasselbe Verhalten, wie der auf 280° erhitzte Rückstand.

Die Bildung von unlöslichem Ammoniummetaphosphat konnte in keinem Falle beobachtet werden.

---

[1] Der Ammoniak- und Phosphorsäureanhydridgehalt wurde direkt ermittelt, das Wasser aus der Differenz bestimmt.

[2] Die über den Öltröpfchen befindliche alkoholisch-wässerige Flüssigkeit reagierte sehr stark sauer und enthielt reichliche Mengen von Phosphorsäure. Nach Zusatz von Phenolphtaleïn wurde mit Kalilauge bis zur Rotfärbung versetzt; nunmehr trat aufs neue eine reichliche Ölabsonderung ein; das abgeschiedene Produkt bestand aus Trikaliumorthophosphat (K_3PO_4).

Durch Eindampfen von Ammoniumsalzen mit überschüssiger Phosphorsäurelösung (z. B. 5 g NH_4Cl mit 36 g Phosphorsäurelösung vom spez. Gew. 1.155 mit 18.1 % P_2O_5) nach dem Verfahren von MADDRELL konnte unlösliches Ammoniummetaphosphat ebenfalls nicht erhalten werden, vielmehr entstanden auch hier amorphe, durchsichtige, glasartige Rückstände, welche in Wasser leicht löslich waren und genau dasselbe Verhalten zeigten, wie die aus $(NH_4)_2HPO_4$ durch Erhitzen auf 280—350° erhaltenen Produkte.

Wie bereits erwähnt, liefs sich in dem auf 155° erhitzten Rückstande die Anwesenheit nicht ganz unerheblicher Mengen von Trimetaphosphat nachweisen; eine Anzahl weiterer Versuche, welche die Abscheidung von Ammoniumtrimetaphosphat bezweckten, führten nicht zum Ziele, da aus der wässerigen Lösung stets Gemische von $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_3P_3O_9$ und $(NH_4)_2H_2P_2O_7$ auskrystallisierten.

V. Unlösliches Natriummethaposphat.

(Vergl. auch die Angaben betr. Zersetzung des Phosphorsalzes beim Erhitzen.)

Diese Verbindung ist zuerst im Jahre 1834 von TH. GRAHAM[1] durch längeres Erhitzen von Mononatriumorthophosphat (NaH_2PO_4) oder von saurem Natriumpyrophosphat ($Na_2H_2P_2O_7$) auf 315° erhalten worden.

Ferner erhält man dieselbe auch durch längeres Erhitzen von Phosphorsalz auf 300—350°; wie bereits erwähnt, enthielt nach längerem Erhitzen auf 335° der Rückstand 71.41 % unlösliches Phosphat.

Nach MADDRELL[2] erhält man unlösliches Natriummetaphosphat durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Natriumnitrat mit 1 Teile sirupsdicker Phosphorsäure.[3]

Nach TAMMANN[4] bildete sich unter soviel als möglich gleich ge-

---

[1] *Pogg. Ann.* **32**, 61. 63. 64.

[2] *Lieb. Ann.* **61** (1847), 63.

[3] MADDRELL sagt l. c. wörtlich: „Ich erhielt dieses Salz, indem ich eine Mischung von salpetersaurem Natron und Phosphorsäure in denselben Verhältnissen wie bei dem Kalisalz bei starker Hitze zusammenschmolz."

Das Kalisalz erhielt MADDRELL (l. c. S. 62) durch Zusammenschmelzen von zwei Teilen chlorsaurem Kalium und ein Teil Phosphorsäure von Sirupskonsistenz.

Daraus dürfte zu folgern sein, dafs auf zwei Teile $NaNO_3$ ein Teil Phosphorsäure zu verwenden ist (vergl. GMELIN-KRAUT, 6. Aufl., II, 1 Abt., S. 170).

[4] *Journ. prakt. Chem.* **45**, 1892, 463.

haltenen Bedingungen einmal fast gar nichts, das andere Mal eine reichliche Menge von dem MADDRELL'schen unlöslichen Metaphosphat; die für die Bildung günstigen Bedingungen konnten von TAMMANN nicht ermittelt werden.

Verwendet man die von MADDRELL angegebenen Mengenverhältnisse (2 Teile Natriumnitrat, 1 Teil sirupsdicke Phosphorsäure), so erhält man in der That überhaupt kein unlösliches Metaphosphat, denn die Menge der Phosphorsäure ist durchaus unzureichend; auf 1 Mol. $NaNO_3$ (85) ist theoretisch 1 Mol. H_3PO_4 (98) erforderlich, auf 2 Teile Natriumnitrat sind demnach 2.306 Teile Phosphorsäure (H_3PO_4) zu verwenden und, je nach dem Wassergehalte, noch mehr von der sirupsdicken Phosphorsäure; vielleicht liegt in der Angabe MADDRELL's insofern ein Irrtum vor, als er auf 1 Teil Natriumnitrat 2 Teile wasserhaltiger, sirupsdicker Phosphorsäure verwendet hat.[1]

Die Hauptbedingung zur Erzielung einer guten Ausbeute bei Anwendung des MADDRELL'schen Verfahrens liegt in der richtigen Bemessung der Phosphorsäuremenge; zweckmäfsig verwendet man bis zu etwa 5% mehr Phosphorsäure, als der Theorie entspricht. Aufserdem ist noch das Folgende zu beachten: Läfst man die konzentrierte Säurelösung direkt auf das feste Natriumnitrat einwirken, so löst sich letzteres nur zum kleinsten Teile in der Säure auf und infolgedessen kann es vorkommen, dafs bei stärkerem Erhitzen die Phosphorsäure verdampft, ohne eine vollständige Zersetzung des Nitrats zu bewirken; selbst bei Anwendung eines Überschusses von 50% an Phosphorsäure und festem Nitrat enthielt die Schmelze nach längerem Erhitzen über dem Bunsenbrenner noch Nitrat (resp. Nitrit), reagierte stark alkalisch, war in Wasser leicht löslich und aus der wässerigen Lösung krystallisierte neutrales Pyrophosphat ($Na_4P_2O_7 + 10H_2O$) aus. Es ist daher unbedingt erforderlich, das Nitrat (oder ein anderes Natriumsalz mit flüchtiger Säure) zunächst in möglichst wenig Wasser zu lösen und darauf erst die Phosphorsäure zuzusetzen; alsdann dampft man auf dem Wasserbade ein und erhitzt den Rückstand im Luftbade einige Stunden auf 300 bis

---

[1] MADDRELL giebt ferner an, dafs er im unlöslichen Natriummetaphosphate 30.12% P_2O_5 gefunden habe, während die Formel NaO, PO_5 30.46 PO_5 verlange („0.943 g Substanz gaben 1.042 g $2MgO$, PO_5 entsprechend 30.12% Phosphorsäure"). Auch in diesen Angaben liegt insofern ein Irrtum vor, als 1.042 g $Mg_2P_2O_7$ 0.6665 g oder 70.68% P_2O_5 entsprechen und sich aus der Formel $NaPO_3$ 69.61% P_2O_5 berechnen.

350°. Selbst bei Verwendung eines Überschusses von nur 5% Phosphorsäure ist der Rückstand dann stets salpetersäurefrei. Über freier Flamme zu erhitzen, ist nicht zweckmäfsig, weil hierbei sehr leicht ein Teil der Masse schmilzt und in glasiges Hexametaphosphat übergeht.

20 g Natriumnitrat wurden in einer Platinschale in 25 ccm Wasser gelöst und mit 42 ccm Phosphorsäurelösung (spez. Gew. 1.3, mit 45% H_3PO_4) versetzt (theoretisch erforderlich ca. 40 ccm); nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wurde der Rückstand 4 Stunden auf 330° erhitzt; erhalten 22.72 g unlösliches Metaphosphat, oder 94.7% der theoretischen Menge (24 g). Die wässerige Lösung enthielt Pyro- und Trimetaphosphat.

Bei gröfserem Überschufs an Phosphorsäure verringert sich die Ausbeute an unlöslichem Phosphat. Durch Einwirkung von 53.5 ccm der obigen Phosphorsäurelösung auf 20 g Nitrat (der Überschufs an Phosphorsäure beträgt etwa 34%) wurden unter sonst gleichen Bedingungen, wie vorhin, nur noch etwa 30% der theoretischen Ausbeute an unlöslichem Phosphat erhalten; die stark sauer reagierende wässerige Lösung enthielt neben freier Phosphorsäure reichliche Mengen von Trimetaphosphat[1] und saurem Natriumpyrophosphat.

Ist der Überschufs an Phosphorsäure sehr grofs, so erhält man überhaupt kein unlösliches Phosphat mehr; als z. B. Natriumnitrat mit dreimal soviel Phosphorsäure, als der berechneten Menge entsprach, bis zum Entweichen von Phosphorsäuredämpfen erhitzt wurde, bildete der Rückstand eine glasige, an der Luft feucht werdende Masse, welche dieselben Reaktionen zeigte, wie der durch Erhitzen von Ammoniumorthophosphat auf 280° erhaltene Rückstand: die wässerige Lösung brachte Eiweifs (auch ohne Zusatz von Essigsäure) sofort zum Koagulieren und die mit Baryum-, Zink- und Bleisalzen entstehenden starken Fällungen lösten sich im Überschufs der Phosphatlösung klar auf.

Im Gegensatz zu den Angaben von Maddrell erwies sich das unlösliche Phosphat in Essigsäure (von 50 und 100%) sowohl in der Kälte als auch bei Siedehitze als schwer löslich; dagegen löst es sich in der Kälte in verdünnter Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure allmählich klar auf, leicht beim Erwärmen; Metaphosphorsäure ist dann in der Lösung nicht mehr vorhanden; es bildet sich

[1] Aus der neutralisierten Lösung wurde das krystallisierte Blei- und Baryumtrimetaphosphat abgeschieden.

vielmehr sofort Orthophosphorsäure, so dafs bei der Analyse ein längeres Digerieren mit Säure behufs Überführung der Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure nicht erforderlich ist, man kann vielmehr nach in der Wärme erfolgter Lösung gleich mit Magnesiamischung fällen.

Eine Anzahl von Analysen lieferten stets einen etwas höheren Phosphorsäuregehalt, als der Formel $NaPO_3$ entspricht; ein unlösliches Phosphat, erhalten durch 8stündiges Erhitzen von $NaH_2PO_4 + H_2O$ auf 320° enthielt z. B. 70.39% P_2O_5, ferner ein aus Phosphorsalz erhaltenes Präparat 70.77% P_2O_5 und Präparate, welche nach dem JAMIESON'schen Verfahren erhalten waren, ergaben den Gehalt an P_2O_5 zu 70.68 und 70.44% (vergl. unter Natriumtrimetaphosphat); MADDRELL fand endlich 70.68% P_2O_5, während sich der Gehalt aus der Formel zu 69.61% berechnet.

Ganz unlöslich ist übrigens das Salz in Wasser nicht, denn wenn man es auch noch solange mit Wasser auswäscht, stets liefert das Waschwasser, mit Bleinitrat versetzt, eine schwache Fällung.

Schüttelt man fein zerteiltes, in Wasser suspendiertes Natriummetaphosphat mit Salzlösungen, so erfolgen schon in der Kälte unter Austritt von Natrium Umsetzungen.[1]

Nach mehrtägigem Digerieren von Metaphosphat (erhalten aus NaH_2PO_4) mit überschüssiger Bleinitratlösung in der Kälte enthielt der lufttrockene Rückstand 0.80% Wasser und 8.65% Bleioxyd; nimmt man an, dafs 1 Mol. PbO 1 Mol. P_2O_5 bindet, so erfordern 8.65% PbO 11.07% P_2O_5 und es berechnen sich 8.65 + 11.07 = 19.72% Bleimetaphosphat; die Substanz bestand demnach aus einem Gemisch von:

Wasser . .	0.80%
PbP_2O_6 . .	19.72 „
$NaPO_3$ (Diff.)	79.48 „
	100.00%

Behandelt man die bleihaltige Substanz in der Kälte mit unzureichenden Mengen von Schwefelnatrium oder Schwefelammonium, so erhält man unter Abscheidung von Bleisulfid eine Phosphatlösung, aus welcher Magnesiamischung direkt keine Phosphorsäure fällt, sondern erst nach dem Kochen der Lösung mit Salpetersäure; die

[1] Vergl. TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **1890**, 139—140, *Journ. pr. Chem.* **1892**, 463—468.

Art der Modifikation der in Lösung gegangenen Metaphosphorsäure wäre durch weitere Versuche event. noch näher zu ermitteln.

Tammann (l. c.) spricht in seiner ersten Arbeit die Ansicht aus, dafs drei verschiedene unlösliche Natriummetaphosphate existieren, in seiner zweiten Veröffentlichung über Metaphosphate unterscheidet er noch zwei Salze, das Maddrell'sche unlösliche Natriummetaphosphat und die durch Erhitzen des sauren Orthophosphats NaH_2PO_4 entstehende Verbindung.

Nach meinem Ermessen liegt indessen kein stichhaltiger Grund dafür vor, die Existenz verschiedener unlöslicher (oder richtiger schwerlöslicher) Natriummetaphosphate anzunehmen. Bei dem Maddrell'schen Darstellungsverfahren der Verbindung entsteht durch Einwirkung von Orthophosphorsäure auf Natriumnitrat vielmehr auch zunächst saures Orthophosphat (NaH_2PO_4), dieses geht dann bei steigender Temperatur in saures Pyrophosphat und schliefslich in unlösliches Phosphat über. Es treten also genau dieselben Vorgänge ein, wie bei direkter Anwendung von NaH_2PO_4 (resp. Phosphorsalz), und daher ist von vornherein nicht abzusehen, warum die beiden Darstellungsverfahren verschiedene Präparate liefern sollen.

Tammann nimmt nun die Existenz von zwei verschiedenen Modifikationen des unlöslichen Natriummetaphosphats aus dem Grunde an, weil sich die beiden Präparate bei der Umsetzung mit verschiedenen Salzlösungen nicht ganz gleichartig verhalten, vielmehr die Substitution der in ihnen enthaltenen Natriumatome mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgt.

Die Geschwindigkeit der Substitution wird aber sicherlich sehr wesentlich von der äufseren Beschaffenheit (insbesondere der Feinheit der Zerteilung) der Präparate abhängen; übrigens erhält Tammann durch längere Einwirkung von Chlorammonium aus beiden Präparaten dasselbe Ammoniummetaphosphat, $10(NH_4PO_3) + 12H_2O$, und die mit Chlorkalium erhaltenen Kaliummetaphosphate unterscheiden sich nur durch den etwas verschiedenen Wassergehalt (18.49% resp. 15.45%).

Herr A. Wiesler ist zur Zeit mit weiteren Studien über Metaphosphate beschäftigt.

Charlottenburg, Juni 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1900.

Die Trennung und Bestimmung von Quecksilber als Merkurooxalat.

Von

C. A. Peters.[1]

Man findet in der Litteratur[2] die Angabe, dafs Lösungen von Merkurosalzen durch Oxalsäure, sowie die neutralen und sauren Oxalate der Alkalien gefällt werden, während in Merkurichloridlösungen weder durch Oxalsäure, noch durch die Doppeloxalate des Kaliums ein Niederschlag hervorgerufen wird. Auf Grund dieser Thatsachen wurde nun versucht, eine Bestimmungsmethode für das Quecksilber auszuarbeiten, und zwar eine volumetrische Methode, bei der in dem mit Ammonoxalat ausgefällten Niederschlag die Oxalsäure titrimetrisch zu ermitteln war, und eine gravimetrische Methode, bei der das gefällte Merkurooxalat direkt zur Wägung gebracht werden sollte.

Die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers.

Der Titer der verwendeten Lösung von Merkuronitrat wurde durch Elektrolyse festgestellt; die Lösung enthielt pro Liter ungefähr 12 g metallisches Quecksilber. Um die Tendenz des Quecksilbersalzes zur Abscheidung unlöslicher basischer Salze,[3] beim Verdünnen mit viel Wasser ohne Zusatz von Salpetersäure zu beseitigen, wurde die Lösung in der folgenden Weise hergestellt. Ungefähr 20 g Merkuronitrat wurden in einem Mörser zerrieben, in einen Kolben

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] Rose u. Finkener, „Handbuch d. analytischen Chemie“ 1, 319.

[3] Graham-Otto, Handbuch, 3, 1102.

übergespült und mit etwa 200—300 ccm Wasser übergossen. Nach gutem Durchschütteln wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat auf 1 Liter verdünnt. Als von dieser Lösung 5 ccm mit Natriumchlorid gefällt wurden, gab das Filtrat bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur eine schwache Dunkelfärbung, selbst nach mehrstündigem Stehen; es war demnach also kein Merkurisalz vorhanden.

Eine in der beschriebenen Weise hergestellte Lösung hatte ihren Titer nach 8 Wochen nicht verändert. — Die benutzte Lösung von Kaliumpermanganat (annähernd $^1/_{10}$-normal) wurde an Bleioxalat eingestellt.

Zunächst wurde versucht, die Bestimmung des Merkurosalzes in der folgenden Weise auszuführen: Das Merkurooxalat wurde in der Kälte mit Ammonoxalat ausgefällt; dann rührte man das Gemisch gut durch, liefs absitzen und fügte noch etwas Ammonoxalat hinzu, um mit Sicherheit eine vollständige Ausfällung zu erzielen. Der Niederschlag wurde über Asbest abfiltriert, ein- oder zweimal mit kaltem Wasser gewaschen und dann (ohne aus dem Tiegel entfernt zu werden) in einem Becherglase mit 5 ccm starker Salzsäure behandelt. Die so erhaltene, auf 100—200 ccm verdünnte Lösung wurde mit 1 g Manganosalz versetzt und die Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat bestimmt. Die Endfarbe blieb nicht stehen und war nur mit grofser Schwierigkeit zu bestimmen. Drei Versuche, bei denen 0.1217 g Quecksilber in Form von Merkuronitrat verwendet wurden, gaben ein Plus von 0.0011, 0.0017 resp. 0.0028 g, also von 1.5 %. Auch beim Lösen des Niederschlages in Schwefelsäure wurde kein besseres Resultat erhalten. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde die Ammonoxalatlösung auf das Permanganat eingestellt und dann die Oxalsäure im Filtrat bestimmt. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate, die in der folgenden Tabelle verzeichnet sind, sind vollkommen genau.

(Siehe Tabelle S. 404.)

Bei den unter A verzeichneten Versuchen wurde das Filtrat in Gegenwart von Salzsäure und von Manganosalz bei 20 — 40° titriert;[1] bei den Versuchen unter B wurde Schwefelsäure angewendet und in der gewöhnlichen Weise erhitzt. Ein Überschufs von Ammonoxalat, wie bei Versuch 4, 5 oder 10, schadet in keiner Weise.

[1] Gooch u. Peters, *Amer. Journ. Sc.* (*Sill.*) **7** (1899), 461.

Nummer	Hg, angewandt als $Hg_2(NO_3)_2$ g	Hg, gefunden g	Überschufs von ca. $^1/_{10}$-n. Ammonoxalat ccm	HCl spez. Gew. 1.16 ccm	$MnCl_2 . 4H_2O$ g	H_2SO_4 1 : 1 ccm	Fehler als Hg
			A				
1	0.1825	0.1823	0.90	5	0.5	—	−0.0002
2	0.1217	0.1218	0.93	5	0.5	—	+0.0001
3	0 1217	0.1206	0.99	5	0.5	—	−0.0011
4	0.1217	0.1210	4.05	5	0.5	—	−0.0007
5	0.3042	0.3034	4.97	5	0.5	—	−0.0008
			B				
6	0.1217	0.1220	0.93	—	—	5	+0.0003
7	0.1217	0.1211	0.97	—	—	5	−0.0006
8	0.1825	0.1827	0.89	—	—	5	+0.0002
9	0.3042	0.3040	0.82	—	—	5	−0.0002
10	0.1217	0.1202	4.10	—	—	5	−0.0015

Weiterhin wurde nunmehr die Trennung von Merkurosalzen von kleinen Mengen Merkurisalzen mit Hilfe einer verdünnten Salpetersäure mit dem spez. Gew. 1.15 untersucht. Man wufste bereits,[1] dafs Merkurooxalat in kalter, verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, während sich Merkurioxalat darin mehr oder weniger leicht löst. Bevor jedoch die Trennungsversuche ausgeführt werden konnten, mufsen drei verschiedene Punkte über den Einflufs der Salpetersäure bei den zu benutzenden Reaktionen näher untersucht werden: erstens nämlich war der Maximalbetrag an Salpetersäure zu ermitteln, der ohne schädliche Einwirkung bei der Titration eines Oxalats zugegen sein durfte; zweitens mufste die maximale Menge Salpetersäure bestimmt werden, die bei der Fällung des Merkurooxalats ohne bemerkbare Lösungseinwirkung vorhanden sein kann; und drittens war festzustellen, wie grofs die von einer gegebenen Salpetersäuremenge in Lösung gehaltenen Quantitäten Merkurioxalat wären.

Um die Salpetersäuremenge zu bestimmen, die bei der Titration eines Oxalats vorhanden sein darf, wurden 10 ccm einer $^1/_{10}$-normal. Ammonoxalatlösung bei einer Verdünnung von 100 ccm unter Schwefelsäurezusatz bei 80° C. titriert. Es ergab sich, dass bei Gegenwart von 10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 keinerlei

[1] Souchay u. Lenssen, *Ann. Chem.* **102**, 43.

störende Nebenreaktion eintrat. — Der Maximalbetrag an Salpetersäure, der, ohne auf vorhandenes Merkurosalz einzuwirken, in einer Lösung sein darf, wurde aus den in der folgenden Tabelle verzeichneten Versuchen bestimmt.

Hg, angewandt als $Hg_2(NO_3)_2$ g	Überschufs an annähernd $^1/_{10}$-n. Ammonoxalatlösung ccm	HNO_3 spez. Gw. = 1.15 ccm	Volumen bei der Fällung ccm	Hg, gefunden g	Fehler
0.1122	1.64	10	100	0.1087	−0.0035
0.1122	2.62	6	100	0.1098	−0.0024
0.1122	1.59	6	100	0.1096	−0.0026
0.1122	1.53	5	100	0.1109	−0.0013
0.1122	1.40	5	100	0.1134	+0.0012
0.1122	1.50	5	100	0.1115	−0.0007
0.1122	1.70	4	100	0.1116	−0.0006
0.1122	1.59	8	200	0.1096	−0.0036
0.1122	6.62	8	200	0.1111	−0.0011
0.1122	7.72	8.	200	0.1108	−0.0014
0.1122	2.59	5	200	0.1107	−0.0015
0.1010	2.07	5	200	0.1003	−0.0007

Wenn man unter den in dieser Tabelle festgelegten Versuchsbedingungen arbeitet, so kann man bis zu 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 anwenden, bevor ihre Lösungswirkung einen für die Genauigkeit der Methode schädlichen Einflufs geltend macht.

Um die Menge von Merkurisalz zu bestimmen, die von 5 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 in Lösung gehalten wird, wurden die folgenden Versuche gemacht.

Hg, angewandt als $Hg(NO_3)_2$ g	HNO_3 spez. Gw. 1.15 ccm	$^1/_{10}$-n. Ammonoxalatlösung. Überschufs in ccm	Volumen ccm	Zeit bis zur Fällung
0.0335	4	0.75	100	5 Stunden
0.0095	4	1.00	100	Kein Ndschl. in 20 Std.
0.0143	5	6.5	100	„ „ „ 20 „
0.0238	5	1.5	100	Geringer Ndschl. in 20 Std.
0.0238	5	5.5	100	25 Minuten

5 ccm Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.15) verhindern also die Fällung geringer Mengen von Merkurisalz — ca. 10 bis

20 mg, berechnet als Metall — und zwar hängt diese Menge ab von dem vorhandenen Uberschufs an Ammonoxalat. Die erwähnte Quantität Salpetersäure löst nicht merkliche Mengen von Merkurooxalat unter den oben angeführten Versuchsbedingungen und stört auch nicht, wie bereits erwähnt, die Titration der Oxalsäure mit Permanganat.

Bei der Ausführung der Trennung von Merkuro- von Merkurisalz wurde die Fällung in derselben Weise ausgeführt, wie bereits für die Bestimmung des Merkurosalzes allein geschildert wurde; nur wurde Salpetersäure und ein Merkurisalz hinzugefügt. Aus den unter A, B und C der folgenden Tabelle angeführten Versuchen kann man die Mengen Merkurisalz entnehmen, die durch 2 ccm Salpetersäure von dem Merkurooxalat getrennt werden können. Bei den Versuchen unter A sind die Resultate ganz genau; aber ein Überschufs von Ammonoxalat hat die Wirkung — wie die Versuche unter B zeigen —, dafs die gefundenen Werte etwas zu hoch ausfallen. Vergröfsert man die Menge des vorhandenen Merkurisalzes, so fallen — wie die Versuche unter C zeigen — die Resultate gleichfalls etwas zu hoch aus.

	Hg, angewandt als $Hg_2(NO_3)_2$ g	$Hg(NO_3)_2$, berechnet auf Hg g	Überschufs an ca. $^1/_{10}$-n. Ammonoxalatlösung ccm	HNO_3 spez. Gew. = 1.15 ccm	Volumen ccm	Hg, gefunden g	Fehler
A	0.1217	0.0067	0.86	2	100	0.1232	−0.0015
	0.1217	0.0067	0.92	2	100	0.1220	+0.0003
	0.1217	0.0067	0.97	2	100	0.1218	+0.0001
	0.1217	0.0067	0.90	2	100	0.1224	+0.0007
	0.1217	0.0067	0.91	2	100	0.1213	−0.0004
B	0.1221	0.0067	3.92	2	100	0.1237	+0.0016
	0.1217	0.0067	3.93	2	100	0.1235	+0.0018
	0.1242	0.0067	8.75	2	100	0.1263	+0.0021
C	0.1217	0.0134	0.87	2	100	0.1230	+0.0013
	0.1217	0.0134	0.86	2	100	0.1232	+0.0015
D	0.1217	0.0134	3.93	4	100	0.1218	+0.0001
	0.1217	0.0134	3.90	4	100	0.1211	−0.0006
E	0.2244	0.0067	1.88	4	115	0.2244	±0.0000
	0.2244	0.0067	1.91	4	130	0.2240	−0.0004

	Hg, angewandt als $Hg_2(NO_3)_2$ g	$Hg(NO_3)_2$, berechnet auf Hg g	Überschufs an ca. $^1/_{10}$-n. Ammonoxalatlösung ccm	HNO_3 spez. Gew. = 1.15 ccm	Volumen ccm	Hg, gefunden g	Fehler
EE	0.2244	0.0141	2.98	4	100	0.2230	−0.0014
	0.2244	0.0141	2.94	4	100	0.2241	−0.0003
F	0.2244	0.0067	8.88	4	100	0.2289	+0.0045
	0.2244	0.0067	8.90	4	100	0.2285	+0.0041
G	0.2424	0.0067	1.75	4	200	0.2432	+0.0008
	0.2424	0.0067	2.00	4	200	0.2414	−0.0010
	0.2424	0.0067	2.96	4	200	0.2421	−0.0003
H	0.2245	0.0134	1.74	4	200	0.2271	+0.0026
	0.2245	0.0134	1.81	4	200	0.2256	+0.0012
I	0.1122	0.0144	6.62	5	200	0.1121	−0.0001
K	0.1122	0.0240	6.54	5	200	0.1136	+0.0014
	0.1122	0.0240	6.57	5	200	0.1130	+0.0008

Bei den Versuchen unter D, wo 4 ccm Salpetersäure benutzt wurden, sind die Resultate sogar bei einem Überschufs von Ammonoxalat genau. Bei den Versuchen E war die Menge des Merkurosalzes verdoppelt; die Werte sind genau. Bei den Versuchen unter EE wurde auch die Menge des Merkurisalzes verdoppelt und auch hier sind die Resultate noch ziemlich gut; wenn jedoch ein grosser Überschufs an Ammonoxalat vorhanden ist, wie bei F, so fallen die Werte sogar bei geringeren Mengen Merkurisalz zu hoch aus. Bei einer Verdünnung von 200 ccm sind die Resultate, wie die Versuche G zeigen, normal; setzt man aber mehr Merkurisalz zu, wie bei H, so erhält man zu hohe Werte.

Bei Anwendung von 5 ccm Salpetersäure und einer grösseren Menge von Merkurisalz unter Zusatz eines beträchtlichen Ammonoxalatüberschusses fallen die Resultate etwas zu hoch aus; mit einer geringeren Merkurisalzmenge ist aber das Ergebnis normal.

Wenn man eine Merkurosalzlösung mit einer $^1/_{10}$-Normallösung von Ammonoxalat fällt, so ist es leicht, den Überschufs des letzteren in den Grenzen von 1 bis 2 ccm zu halten, weil das Merkurooxalat sich bei gutem Umrühren sehr schnell absetzt.

Die gravimetrische Bestimmung des Quecksilbers.

Alle Versuchsbedingungen, die oben für die volumetrische Bestimmung des Merkurooxalats und für die Trennung der Merkuro- von Merkurisalzen angegeben sind, gelten auch für die gravimetrische Bestimmung des Merkurooxalatee. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Asbestfilter gesammelt, zwei- bis dreimal mit kaltem Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Quantitäten von Merkurooxalat mit einem Metallgehalt von 0.1217 resp. 0.2244 g Quecksilber erlangten über Schwefelsäure in etwa 15 Stunden konstantes Gewicht; eine gröfsere Menge mit etwa 0.3 g Metall erforderte eine Trockendauer von etwa 2 Tagen, um gewichtskonstant zu werden. Souchay und Lenssen[1] konstatierten, dafs sich Merkurooxalat bei 100° C. zersetzt; man kann also beim Trocknen nicht bis zu dieser Temperatur gehen. Als beispielsweise ein Niederschlag mit 0.1122 g Quecksilber als Oxalat bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet wurde, ergab sich ein Gewicht von 0.1371 g; beim Erhitzen resultierten die folgenden Gewichte:

Nach	7	Stunden	bei	110°	war	das	Gewicht	= 0.1338 g
„	2	„	„	110°	„	„	„	= 0.1328 g
„	7	„	„	110°	„	„	„	= 0.1302 g

Es ergiebt sich also für ein sechszehnstündiges Erhitzen ein Verlust von 0.0069 g, was mit den Erfahrungen von Souchay und Lenssen übereinstimmt.

Die folgenden Versuche zeigen die Resultate der gravimetrischen Bestimmungen, bei denen die Trocknung des Niederschlages durch etwa fünfzehnstündiges Stehen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt wurde. — Gröfsere Mengen Sälpetersäure bewirken, dafs sich bei der Fällung der Niederschlag körniger absetzt, und erleichtern so die Filtration.

(Siehe Tabelle S. 409.)

Die unter K verzeichneten Versuche zeigen die Genauigkeit, mit der man ein Merkurosalz in Abwesenheit von Merkurisalz bestimmen kann. Bei den Versuchen L wurde wenig Merkurisalz

[1] *Ann. Chem.* **103**, 308.

	Hg, angewandt als $Hg_2(NO_3)_2$ g	Hg, angewandt als $Hg(NO_3)_2$ g	Überschufs an $^1/_{10}$-n. Ammonoxalatlösung ccm	HNO_3, spez. Gew. = 1.15 ccm	Volumen bei der Fällung ccm	Hg, gefunden g	Fehler g
K	0.1217	—	2—4	—	100	0.1217	±0.0000
	0.1217	—	2—4	—	100	0.1217	±0.0000
	0.1122	—	2—4	—	100	0.1124	+0.0002
L	0.1122	0.0067	0.93	2	100	0.1130	+0.0008
	0.1122	0.0067	0.93	2	100	0.1112	−0.0010
M	0.1122	0.0067	4.40	2	100	0.1124	+0.0002
N	0.1122	0.0135	0.72	4	100	0.1125	+0.0003
O	0.2244	0.0071	1.68	4	100	0.2253	+0.0009
	0.2244	0.0071	2.46	4	100	0.2241	−0.0003
P	0.2244	0.0048	0.54	4	200	0.2248	+0.0004
	0.2244	0.0048	2.44	4	200	0.2245	+0.0001

angewandt, ebenso bei M, wo ein gröfserer Ammonoxalatüberschufs vorhanden war; bei Versuch N wurde eine gröfsere Quantität Merkurisalz benutzt und bei den Versuchen O war wieder mehr Merkurosalz zugegen. Die Versuche P wurden bei einer Verdünnung von 200 ccm ausgeführt mit und ohne Überschufs von Ammonoxalat. Die Resultate liegen überall innerhalb mäfsiger Fehlergrenzen.

Zusammenfassend kann man sagen: Merkuronitrat kann volumetrisch bestimmt werden, indem man das Quecksilber als Oxalat fällt und den Überschufs des Fällungsmittels mit Permanganat zurückmifst.

Das gefällte Merkurooxalat kann auch gravimetrisch bestimmt werden, indem man es über Schwefelsäure trocknet und direkt zur Wägung bringt.

In Lösungen, die 2—5 % verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 enthalten kann, man Merkurosalz quantitativ als Oxalat von geringen Mengen Merkurisalz trennen.

Wenn ungefähr 0.12 g Quecksilber als Nitrat in 100 ccm Wasser sind, sò können hiervon 12 % als Merkurisalz vorhanden sein, ohne dafs die Genauigkeit der Bestimmung leidet; sogar wenn die als

Merkurisalz vorhandene Menge 20 % des Gesamtquecksilbers beträgt, findet kaum eine merkliche Steigerung des Resultates statt. Wird die Merkurosalzmenge verdoppelt, so darf nur die Hälfte der sonst zulässigen Quantität Merkurisalz vorhanden sein, ohne dafs eine Beeinträchtigung des Resultates zu befürchten ist.

Der Verfasser gestattet sich, Herrn Professor F. A. Gooch, für viele freundliche Anregungen bei der Ausführung dieser Arbeit seinen Dank auszusprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1900.

Die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Natriumthiosulfat.

Von

John T. Norton jr.[1]

Nach J. J. Sherer[2] kann Merkuronitrat, Merkurinitrat und Merkurichlorid durch direkte Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt werden, wobei man je nach der angewandten Substanz als Niederschlag Hg_2S, $2HgS.Hg(NO_3)_2$ resp. $2HgS.HgCl_2$ erhält. Die Sherer'sche Originalpublikation konnte ich nicht erhalten; aber Sutton giebt die folgenden Vorschriften für die Ausführung dieses Verfahrens.

a) „Merkurosalze. Die Lösung, welche das Metall nur in Form des Oxyduls enthält, wird verdünnt und gelinde erwärmt, worauf man das Thiosulfat aus einer Bürette in Zwischenräumen einfliefsen läfst, während man dabei gut umschüttelt. Man fährt mit dem Zusatz des Thiosulfats so lange fort, bis der letzte Tropfen nicht mehr eine braune Farbe erzeugt. Das Sulfid setzt sich freiwillig ab und gestattet so, das Ende der Reaktion leicht zu erkennen. Ein Kubikcentimeter einer $^1/_{20}$-Normallösung von Thiosulfat entspricht 0.02 g Quecksilber oder 0.0208 g HgO.

b) Merkurinitrat. Zu der stark verdünnten Lösung, die sich in einer verschlossenen Flasche befindet, wird Salpetersäure hinzugefügt; sodann läfst man das Thiosulfat vorsichtig aus der Bürette unter starkem Schütteln der Lösung zufliefsen, bis durch einen Tropfen kein Niederschlag mehr erzeugt wird. Sherer empfiehlt,

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] Lehrbuch der Chemie 1, 513.

nach dem Ausfällen des gröfseren Teiles des Metalles das Gemisch auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen, und dann nach dem Absetzen des Niederschlages einen aliquoten Teil der klaren Flüssigkeit zur weiteren Titration zu verwenden. Die Analyse kann dann — wenn nötig — kontrolliert werden durch eine zweite Titration der klaren Flüssigkeit. Ein Kubikcentimeter einer $^1/_{20}$-Normalthiosulfatlösung entspricht 0.015 g Hg oder 0.0162 g HgO.

c) Merkurichlorid. Beim Merkurichlorid kann man das Ende der Titration nicht leicht mit Sicherheit erkennen. Die sehr verdünnte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, bis nahe zum Sieden erhitzt und vorsichtig so lange mit Thiosulfat versetzt, als sich ein weifser Niederschlag bildet; ein gröfserer Überschufs des Fällungsmittels bewirkt eine schmutzige Färbung. Um genau den Endpunkt der Reaktion festzustellen, ist eine Filtration notwendig. Ein Kubikcentimeter einer $^1/_{20}$-Normalthiosulfatlösung entspricht 0.015 Hg oder 0.0162 g HgO.“

Fresenius giebt dieselben Vorschriften, erwähnt aber überhaupt nicht das Verfahren zur Bestimmung des Merkuronitrats.

Im Hinblick auf die spärlichen Angaben, die über diesen Gegenstand zur Verfügung stehen und auf die offenbare Schwierigkeit, das Verfahren nach den vorhandenen Vorschriften genau auszuführen, wurden Versuche gemacht, um festzustellen, ob man bei einer sorgfältigen Regulierung der Temperatur, des Verdünnungsgrades und der Acidität der Lösung zufriedenstellende Resultate erzielen kann.

Es wurde zuerst das Verfahren von Titration von Merkurichlorid untersucht. Das benutzte Präparat wurde pulverisiert, bei 100° getrocknet und durch verschiedene Bestimmungen als Quecksilbersulfid auf seine Reinheit geprüft. Vom Natriumthiosulfat wurde eine annähernd $^1/_{20}$-Normallösung hergestellt, deren Titer mit Hilfe von $^1/_{10}$-Normaljodlösung festgestellt wurde, welche ihrerseits wieder an einer Lösung aus reiner, umsublimierter arsenigen Säure eingestellt wurde.

Für die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Merkurichlorid giebt Sherer die Gleichung:

$$3\,HgCl_2 + 2\,Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,HgS.HgCl_2 + 2\,Na_2SO_4 + 4\,HCl\,.$$

Nach meiner Erfahrung erhält man bei dieser Reaktion einen dichten weifsen Niederschlag, der sich weder beim Schütteln, noch beim Stehen absetzt, so dafs es nicht möglich ist, das Ende der Reaktion in der Weise festzustellen, dafs man die Ablesung an der

Bürette macht, wenn der erste Tropfen Thiosulfat in der Quecksilberchloridlösung keinen Niederschlag mehr hervorruft. Aus diesem Grunde mufs man filtrieren. Hierzu benutzt man am besten eine Filterschicht von Asbest, die auf einem grofsen perforierten Platinkonus ausgebreitet ist, weil die Filtration dann am schnellsten und vollkommensten vor sich geht. Der Platinkonus wird mittels einer Gummiverbindung in einem Glastrichter eingesetzt, dessen Röhre durch den Stopfen eines grofsen Erlenmeyerkolbens mit seitlicher Ansatzröhre hindurchgeht. In dem Kolben wird mit der Wasserluftpumpe ein Vakuum erzeugt. Es ist zweckmäfsig, etwas Asbestfaser mit der Flüssigkeit vor der Filtration zu schütteln, um zu verhindern, dafs ein Teil des Niederschlages durch das Filter hindurchgeht. Bei den sämtlichen folgenden Versuchen wurde das Thiosulfat in die Lösung, die Quecksilberchlorid im Überschufs enthielt, einfliefsen gelassen; dann wurde das Ganze mit Asbestfasern geschüttelt, filtriert und der Überschufs an Thiosulfat mit $^1/_{20}$-Normaljodlösung zurückgemessen. Dieses Verfahren scheint bedeutend vorteilhafter zu sein als die Methode, nach welcher das Ende der Reaktion so bestimmt wird, dafs man so lange Thiosulfat zutropfen läfst, bis der letzte Tropfen keinen Niederschlag mehr erzeugt. Bei den Versuchen, die in Tabelle I verzeichnet sind, wurde die Temperatur der Lösung nicht berücksichtigt und der Thiosulfatzusatz erfolgte so lange, bis die Flüssigkeit braun wurde. In jedem Falle liefs ich die Lösung so lange stehen, bis sich keine weitere Änderung der Farbe zeigte.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dafs die Resultate sehr unregelmäfsig sind. Aus Tabelle II sind die Resultate zu entnehmen, die eine Regulierung der Temperatur und der Zeitdauer des Stehens nach dem Zusatz des Thiosulfats herbeiführt:

(Siehe Tabellen I u. II, S. 414).

Die Resultate der Tab. II sind zwar besser, als die der Tab. I, aber sie sind immerhin noch sehr ungenau. Wenn man annimmt, dafs die Farbenänderung aus Weifs in Schwarz, die in der Lösung je nach der Temperatur mehr oder weniger schnell stattfindet, wenn man einen Überschufs von Natriumthiosulfat zugesetzt hat, — wenn man annimmt sage ich, dafs diese Farbenänderung auf eine Zunahme des HgS in der Verbindung $2HgS.HgCl_2$ zurückzufükren ist, so mufste zunächst bestimmt werden, ob man dieselbe vermeiden konnte,

Tabelle I.

Nr.	Angew. $HgCl_2$, berechnet als Hg g	$Na_2S_2O_3$ im Überschufs ccm	Anfangsvolumen ccm	$HgCl_2$ gef., berechnet als Hg g	Fehler g
1	0.0446	46.28	200	0.0343	−0.0103
2	0.0354	46.28	400	0.0326	−0.0028
3	0.0356	44.97	400	0.0225	−0.0131
4	0.0345	44.5	100	0.0308	−0.0037
5	0.0354	44.43	50	0.0326	−0.0028
6	0.0382	22.59	50	0.0354	−0.0028
7	0.0375	8.58	50	0.0385	+0.0010
8	0.0371	1.84	50	0.0304	−0.0067
9	0.0731	2.28	50	0.0774	+0.0043
10	0.1486	9.34	50	0.1489	+0.0003

Tabelle II.

Nummer	Angewandtes $HgCl_2$, berechnet als Hg g	Anfangsvolumen ccm	Temperatur °C.	Zeitdauer des Stehens Min.	$Na_2S_2O_3$ im Überschufs ccm	$HgCl_2$ gef. berechnet als Hg g	Fehler g
1	0.0738	50	36	40	16.68	0.0494	−0.0244
2	0.0741	50	70	15	15.42	0.0738	−0.0003
3	0.0741	75	70	12	16.07	0.0733	−0.0008
4	0.0744	50	70	10	14.6	0.0755	+0.0011
5	0.0764	50	72	7	6.77	0.0771	+0.0007
6	0.0762	50	75	10	8.54	0.0799	+0.0037
7	0.0756	50	73	15	9.99	0.0815	+0.0059
8	0.0774	50	68	15	10.84	0.0767	−0.0007
9	0.0745	75	69	7	6.62	0.0805	+0.0060
10	0.0736	50	68	5	15.82	0.0714	−0.0020

wenn man mit dem Zusatz des Thiosulfates aufhört, sobald das erste Anzeichen einer Farbenänderung an dem weifsen Niederschlage sich bemerkbar macht, dann die Lösung mit einer grofsen Menge kalten Wassers verdünnt und sofort filtriert. Die Tabelle (III) zeigt die Resultate dieser Versuche.

Wie die Resultate der Tabelle III zeigen, erhält man sehr zufriedenstellende Ergebnisse, wenn man bis zu 0.1 g Merkurichlorid

anwendet; sobald man aber gröfsere Mengen benutzt, so wachsen die Fehler in bedenklicher Weise. In Tabelle IV ist zu erkennen, welchen Einflufs die Herabsetzung der Temperatur auf 60° C. und die Steigerung der Verdünnung auf 100 ccm hervorbringt.

Tabelle III.

Nr.	Angewandtes $HgCl_2$, ber. als Hg g	Anfangs-volumen ccm	Tempe-ratur ° C.	$Na_2S_2O_3$ im Überschufs ccm	$HgCl_2$ gef., berechnet als Hg g	Fehler g
1	0.0749	50	70	4.15	0.0751	+0.0002
2	0.0749	50	75	0.72	0.0728	−0.0021
3	0.0756	50	72	1.46	0.0759	+0.0003
4	0.0753	50	70	2.57	0.0750	−0.0003
5	0.0390	50	70	3.43	0.0395	+0.0005
6	0.0388	50	72	8.19	0.0390	+0.0002
7	0.0380	50	76	2.03	0.0393	+0.0013
8	0.1494	50	78	4.99	0.1498	+0.0004
9	0.1489	150	78	4.38	0.1512	+0.0023
10	0.1480	50	70	0.52	0.1438	−0.0042
11	0.1498	50	78	1.47	0.1540	+0.0042
12	0.1484	50	71	2.09	0.1517	+0.0033
13	0.1480	75	72	1.59	0.1509	+0.0029

Tabelle IV.

Nr.	Angewandtes $HgCl_2$, ber. als Hg g	Anfangs-volumen ccm	Tempe-ratur ° C.	$Na_2S_2O_3$ im Überschufs ccm	$HgCl_2$ gef., berechnet als Hg g	Fehler g
1	0.0759	100	60	3.06	0.0766	+0.0007
2	0.0384	100	60	2.81	0.0387	+0.0003
3	0.1498	100	60	1.10	0.1500	+0.0008
4	0.1503	100	60	1.63	0.1506	+0.0003
5	0.1479	100	60	2.41	0.1480	+0.0001
6	0.1489	100	60	2.12	0.1503	+0.0014
7	0.2244	100	60	2.63	0.2259	+0.0015
8	0.1490	100	60	2.33	0.1484	−0.0006
9	0.0758	100	60	2.00	0.0762	+0.0004
10	0.0383	100	60	2.58	0.0379	−0.0004

Aus dieser Tabelle geht hervor, dafs das SHERER'sche Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers in Form von Merkurichlorid genaue

Resultate ergiebt, wenn man es unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen ausführt. Diese Bedingungen, welche genau beobachtet werden müssen, sind die folgenden:

Die Lösung, die das Quecksilber in Form von Merkurichlorid enthält, wird in einen Literkolben gebracht, auf 100 ccm verdünnt und auf 60° C. erwärmt. Sodann läfst man eine $^1/_{20}$-Normalnatriumthiosulfatlösung aus einer Bürette in die Lösung einfliefsen, bis der zuerst weifse Niederschlag eine bräunliche Färbung annimmt. Hierauf verdünnt man die Lösung mit kaltem Wasser, fügt etwas Asbestfaser hinzu, damit sich der Niederschlag besser zusammenballt, und wirft das Ganze auf ein Filter. Nach sorgfältigem Auswaschen des Niederschlsges wird das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und mit 3 g Jodkalium versetzt; sodann titriert man das überschüssige Thiosulfat mit Jod und Stärke zurück. Die Dauer des Prozesses darf nicht über 15 Minuten hinausgehen. Es mag noch erwähnt werden, dafs es nicht notwendig ist, mehr Salzsäure zuzusetzen, als sich bei der Reaktion selbst bildet; hierdurch wird eine sonst sehr wahrscheinliche Fehlerquelle eliminiert, nämlich die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Natriumthiosulfat.

Bei der Bestimmung des Quecksilbers in der Form von Merkuronitrat wurde dasselbe Verfahren benutzt, wie beim Merkurichlorid. Die Lösung des Merkuronitrats wurde in der Weise hergestellt, dafs man 20 g des Salzes soweit als möglich in ungefähr 200 ccm Wasser löste, die klare Flüssigkeit abfiltrierte und das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen verdünnte. Die Feststellung des Titers dieser Lösung geschah durch Fällung des Quecksilbers als Metall mit Hilfe des elektrischen Stromes. Entgegen der Angabe von Sutton setzt sich der braune Niederschlag von Hg_2S, der nach der Gleichung

$$Hg_2(NO_3)_2 + Na_2S_2O_3 = Hg_2S + Na_2SO_4 + N_2O_5$$

gebildet wird, nicht ab, und man erhält keine klare Flüssigkeit, sondern die Lösung bleibt dauernd wolkig, und es ist unmöglich, das Ende der Reaktion zu erkennen. Obgleich die Bedingungen bezüglich der Verdünnung, der Temperatur und der Acidität der Lösung sorgfältig beobachtet wurden, so war es doch nicht möglich, dieselben so festzustellen, dafs man zufriedenstellende Resultate erzielen konnte. Tabelle V zeigt die Versuchsergebnisse.

Tabelle V.

Nummer	Angewandtes $Hg_2(NO_3)_2$. als Hg g	HNO_3 1 : 3 ccm	Anfangs-volumen ccm	Temperatur ° C.	$Na_2S_2O_3$ im Überschufs ccm	$Hg_2(NO_3)_2$ gefunden als Hg g	Fehler g
1	0.0148	—	50	50	4.28	0.0129	−0.0019
2	0.0148	—	75	60	4.45	0.0117	−0.0031
3	0.2976	—	300	60	12.67	0.2760	−0.0216
4	0.1488	—	100	40	2.19	0.1386	−0.0102
5	0.1488	—	100	50	6.92	0.1378	−0.0110
6	0.1488	—	200	50	0.78	0.1388	−0.0100
7	0.0744	—	100	65	0.73	0.0636	−0.0108
8	0.0744	1	100	55	0.49	0.0733	−0.0011
9	0.0744	2	100	40	1.16	0.0660	−0.0084
10	0.0744	1	100	55	1.35	0.0685	−0.0059
11	0.0744	1	100	55	0.82	0.0686	−0.0058
12	0.0744	½	200	55	1.71	0.0685	−0.0059
13	0.0744	4	100	40	1.77	0.0649	−0.0095
14	0.0744	5½	100	40	1.34	0.0645	−0.0099
15	0.0744	1	100	45	1.71	0.0654	−0.0090
16	0.0744	10	100	45	1.55	0.0669	−0.0075
17	0.1488	1	100	40	0.73	0.1391	−0.0097

Die Fehler bei den Versuchen 1, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12 und 17 sind, proportional der angewendeten Substanzmenge, praktisch dieselben, und hierdurch wurde ich veranlafst, eine sorgfältige Revision der sämtlichen Titer vorzunehmen; es konnte jedoch kein Fehler aufgefunden werden. Die Reaktion, auf der das Verfahren beruht, erfordert die Bildung von Hg_2S; dieses Merkurosulfid zersetzt sich jedoch sofort in Merkurisulfid und Quecksilber. Auf das letztere wirkt wahrscheinlich die freigewordene Salpetersäure ein und bildet Merkurinitrat, welches dann wieder in die Verbindung $HgS.Hg(NO)_2$ durch das Thiosulfat übergeführt wird. In jedem Falle ist dieses Verfahren mit einem so erheblichen Fehler praktisch nicht verwendbar, was auch immer die Quelle des Fehlers sein möge.

Der dritte Teil des Sherer'schen Verfahrens beschäftigt sich mit der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Merkurinitrat. Bei den folgenden Versuchen wurde eine Lösung von Merkurinitrat hergestellt, entweder durch möglichst vollständige Auflösung von 20 g Merkurinitrat in 200 ccm kalten Wassers, Abfiltrieren der obenstehenden Flüssigkeit und Verdünnen derselben auf ein bestimmtes

Volumen (Versuch 1—8), oder durch Auflösen des Salzes in starker Salpetersäure und Verdünnen (Versuche 9—19). Der Titer der Lösung wurde durch Fällung des Quecksilbers als Metall durch den elektrischen Strom ermittelt. Der gelbe Niederschlag, der sich nach der SHERER'schen Reaktionsgleichung

$$3\,Hg(NO_3)_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,HgS.Hg(NO_3)_2 + 2\,N_2O_5$$

bildet, wenn man zu der Quecksilberlösung das Thiosulfat hinzufügt, setzt sich weit besser ab, als bei Merkurichlorid oder Merkuronitrat; da aber die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit am Ende der Reaktion dauernd eine gelbe Färbung annimmt, so ist es nicht möglich, den Punkt zu erkennen, wo das Thiosulfat keine weitere Fällung mehr hervorruft. Aus diesem Grunde wurde dieselbe Arbeitsweise angewendet, wie beim Merkurichlorid und beim Merkuronitrat, d. h. das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das überschüssige Thiosulfat mit Jod und Stärke zurücktitriert. Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle VI.

Nummer	Angewandtes $Hg(NO_3)_2$, ber. als Hg	Anfangsvolumen	HNO_3 1 : 3	Temperatur	Überschufs an $Na_2S_2O_3$	$Hg(NO_3)_2$ gef., ber als Hg	Fehler
	g	ccm	ccm	° C.	ccm	g	g
1	0.1167	200	—	60	0.46	0.1384	+0.0217
2	0.1167	100	1	60	3.63	0.1348	+0.0181
3	0.1167	100	2	60	0.23	0.1375	+0.0208
4	0.1167	100	—	60	0.17	0.1360	+0.0193
5	0.1167	300	—	21	0.12	0.1232	+0.0065
6	0.1167	300	—	21	0.15	0.1375	+0.0208
7	0.1167	200	—	21	11.80	0.1461	+0.0294
8	0.1167	200	20	21	15.97	0.1403	+0.0236
9	0.1278	200	—	21	5.23	0.1647	+0.0369
10	0.1278	200	—	21	1.35	0.1653	+0.0375
11	0.1278	100	—	21	1.43	0.1662	+0.0384
12	0.0752	200	—	21	2.09	0.0996	+0.0244
13	0.0255	100	—	21	2.01	0.0280	+0.0025
14	0.0255	200	5	21	3.44	0.0264	+0.0009
15	0.0255	200	10	21	0.85	0.0334	+0.0079
16	0.0255	300	—	21	1.96	0.0264	+0.0009
17	0.0255	200	—	21	1.90	0.0287	+0.0032
18	0.0255	200	—	21	1.76	0.0290	+0.0035
19	0.0639	200	—	60	1.53	0.0831	+0.0192

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs es nicht möglich ist, nach der Sherer'schen Methode zur Bestimmung von Merkurinitrat durch direkte Titration mit Natriumthiosulfat genaue Werte zu erhalten. Die konstant zu hoch gefundenen Resultate können nicht dadurch erklärt werden, dafs man eine Zersetzung des Natriumsulfats durch die Salpetersäure annimmt; denn wenn dieses der Fall wäre, so müfste der Fehler in der entgegengesetzten Richtung liegen. Es ist wahrscheinlicher, dafs die Zusammensetzung des Körpers HgS, $Hg(NO_3)_2$ nicht hinreichend genau definiert ist, um diese Substanz als Basis für einen analytischen Prozefs wählen zu können.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Professor F. A. Gooch für seine freundliche Unterstützung mit Rat und That meinen Dank aussprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Mai 1900.

Zur Kenntnis des Osmiums.

Von

Arthur Rosenheim.

II. Mitteilung.

Infolge der angeblichen Verwendbarkeit des metallischen Osmiums in neuen elektrischen Glühlampen ist das Material zur wissenschaftlichen Untersuchung des Elementes in der letzten Zeit fast unbeschaffbar geworden. Die in der I. Mitteilung[1] angekündigte Fortsetzung der dort begonnenen Untersuchungen mufs daher vorläufig eingestellt werden, und die bisher erhaltenen neuen Resultate seien in folgendem kurz mitgeteilt.

Durch Einwirkung einer Natriumbisulfitlösung in der Siedehitze auf gelöstes Natriumosmiumchlorid, $Na_2OsCl_6 + 2H_2O$, war ein bräunlich-weifser, krystallinischer Körper, osmihexaschwefligsaures Natron $[Os(SO_3)_6]Na_8 + 8H_2O$. erhalten worden.[2] Brachte man einen Überschufs einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer konzentrierten Lösung von reinem Natriumosmiumchlorid in eine Stöpselflasche und liefs die Lösung unter wiederholtem Schütteln mehrere Wochen lang stehen, so schied sich ein Gemenge dunkelgelber bis hellbrauner Krystallnadeln ab, denen sich später gröfsere dunkelbraune, in der Durchsicht amethystfarbige Individuen zugesellten. Das Krystallgemisch war, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, durchaus homogen, und die verschiedenartige Färbung der einzelnen Krystalle war nur auf die abweichenden Gröfsenverhältnisse zurückzuführen.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **21**, 122.

[2] l. c. S. 139.

Die Analysen zeigten, dafs hier ein osmidichlorotetraschwefligsaures Natron vorliegt:

$$\left[Os\begin{matrix}Cl_2\\(SO_3)_4\end{matrix}\right]Na_6 + 10H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:	
Na = 15.35 %	15.36	15.22 %
Os = 21.22 „	21.14	20.85 „
S = 14.22 „	14.21	14.73 „
Cl = 7.88 „	7.60	7.58 „

Durch Einwirkung von neutralem Natriumsulfit auf Natriumosmiumchlorid bei gelinder Wärme war osmimonochlorpentaschwefligsaures Natron $\left[Os\begin{matrix}Cl\\(SO_3)_5\end{matrix}\right]Na_7 + 6H_2O$ erhalten. In der Kälte setzte sich neutrales Natriumsulfit mit Natriumosmiumchlorid unter Bildung desselben oben beschriebenen braunen Dichlorosalzes um, das hierbei in grofser Ausbeute erhalten wurde.

Die Einwirkungsweise von Bisulfit auf schwefligosmiumsaures Natrium $(NaO)_2Os(SO_3Na)_4 + 5H_2O$ war schon in der I. Mitteilung aufgeklärt: [1] in der Kälte entstand osmihexaschwefligsaures Natron $[Os(SO_3)_6]Na_8 + 3H_2O$, in der Siedehitze osmimonohydratopentaschwefligsaures Natron $\left[Os\begin{matrix}H_2O\\SO_3)_5\end{matrix}\right]Na_6 + 4H_2O$.

Neutrales Natriumsulfit wirkte in der Hitze auf osmischwefligsaures Natrium unter Bildung von osmioxytetraschwefligsaurem Natrium $[O = Os(SO_3)_4]Na_6 + 3H_2O$. In der Kälte setzte neutrales Natriumsulfit osmischwefligsaures Natrium nach mehrmonatlichem Stehen und häufigem Schütteln zu einem braunweifsen schwerlöslichen Krystallpulver um. Dasselbe war nach der Analyse wiederum osmihexaschwefligsaures Natrium:

$$[Os(SO_3)_6]Na_8 + 3H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:	
Na = 20.23 %	21.09	20.58 %
Os = 21.06 „	20.50	20.99 „
S = 21.11 „	21.12	21.12 „

Sind durch diese vervollständigten Versuche die Verhältnisse für die osmischwefligsauren Natriumsalze ziemlich geklärt, so läfst sich nicht dasselbe von den entsprechenden Kaliumverbindungen

[1] l. c. S. 139.

sagen. Den in der I. Mitteilung beschriebenen, äufserlich zwar sehr gut charakterisierten, theoretisch jedoch sehr schwer erklärbaren Verbindungen ist eine neue, noch kompliziertere hinzuzufügen.

Läfst man Kaliumosmiumchlorid in der Kälte in verschlossener Flasche unter häufigem Umchütteln mit einer Lösung von Kaliumbisulfit längere Zeit stehen, so geht das schwer lösliche Doppelchlorid allmählich in Lösung. Die hellgelbe Lösung liefert im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, wobei sie grofse Mengen Schwefeldioxyd abgiebt, ein in tiefbraunen Krystallen sich ausscheidendes Salz. Es wurden drei verschiedene Darstellungen des Körpers untersucht, die übereinstimmende Analysenresultate ergaben. Trotzdem dieselben mit der „WERNER'schen Theorie“ sich nicht ungezwungen in Einklang bringen lassen, seien die blofsen Thatsachen, ohne dafs irgend eine Deutung versucht werde, durch die folgende Formel zum Ausdruck gebracht. Nach den Analysen ist die Verbindung als ein osmitetrachlortetraschwefligsaures Kalium anzusprechen:

$$\left[Os\begin{matrix}Cl_4\\(SO_3)_4\end{matrix}\right]K_6H_2.$$

Berechnet:		Gefunden:	
K = 26.32 %	27.06	26.59	26.29 %
Os = 21.48 „	21.03	21.80	21.53 „
S = 14.40 „	14.55	14.28	14.26 „
Cl = 15.97 „	15.72	15.27	15.37 „

Dualistisch würde sich die obige Formel mit geringer Abweichung als $K_2OsCl_4 + 4\,KHSO_3$ schreiben lassen; doch ist die Verbindung sicherlich kein Derivat des zweiwertigen Osmiums. Mit Salzsäure unter Luftausschlufs erhitzt, giebt sie Schwefeldioxyd ab und beim Erkalten krystallisiert aus der so erhaltenen Lösung K_2OsCl_6 aus.

Herr Dr. ARTHUR SACHS hat die Krystalle dieser Verbindung im Mineralogischen Universitäts-Institut in Breslau gemessen und hat folgende Daten festgestellt:

Krystallsystem: monosymmetrisch.
Axenverhältnis: $a : b : c = 1.7243 : 1 : 1.1729$.
Axenwinkel: $\beta = 105^\circ\ 44$.
Beobachtete Formen:
$a : 100 = \infty\ P\bar{\infty}$, $o = 111 = -P$, $o' = \bar{1}11 = P$.

Winkeltabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = 111 : 1\bar{1}1$	—	*79° 40
$a : o = 100 : 111$	—	*57° 20
$a : o' = 100 : 11\bar{1}$	—	*74° 35
$o : o' = 111 : \bar{1}11$	48° 5	48° 5
$o' : o' = 11\bar{1} : 1\bar{1}\bar{1}$	94° 24	94° 20
$o : o' = 111 : 11\bar{1}$	74° 13	74° 12

Die tiefroten, wenig lichtdurchlässigen Krystalle sind fast stets dünntafelig nach der Querfläche ausgebildet. Von den Pyramidenflächen sind meist die vorderen herrschend. Die Krystalle sind äufserst spröde; Spaltbarkeit wurde nicht wahrgenommen.

Auch optisch wurde die Zugehörigkeit zum monosymmetrischen System festgestellt, indem eine Auslöschungsrichtung auf der Querfläche die auf dieser von der Trace der positiven resp. negativen Pyramiden gebildeten Winkel halbierte; die Lage der optischen Axenebene jedoch war infolge der geringen Lichtdurchlässigkeit nicht erkennbar.

Auf einem parallel der Symmetrieebene angefertigten Schliff bildete eine Auslöschungsrichtung mit der durch die Lage der Querfläche gegebenen Vertikalen im Sinne eines negativen Hemidomas einen Winkel von 8° für Natriumlicht.

Es sind also bisher die folgenden osmischwefligsauren Salze erhalten worden.

$[Os(SO_3)_6]Na_8 + 8H_2O$ oder $+ 3H_2O$ oder $+ 0H_2O$:
Osmihexaschwefligsaures Natrium.

$\left[Os^{H_2O}_{(SO_3)_5}\right]Na_6 + 4H_2O$: Osmimonohydratopentaschwefligsaures Natrium.

$[O = Os(SO_3)_4]Na_6 + 3H_2O$: Osmioxytetraschwefligsaures Natrium.

$\left[Os^{Cl}_{(SO_3)_5}\right]Na_7 + 6H_2O$: Osmimonochloropentaschwefligsaures Natrium.

$\left[Os^{Cl_2}_{(SO_3)_4}\right]Na_6 + 10H_2O$: Osmidichlorotetraschwefligsaures Natrium.

$[Os(SO_3)_6]K_6H_2 + 2H_2O$: Saures osmihexaschwefligsaures Kalium.

$\left[Os^{H_2O}_{(SO_3)_5}\right]K_6 + 4H_2O$: Osmimonohydratopentaschwefligsaures Kalium.

$\left[Os_2^{H_2O}{}_{(SO_3)_{11}}\right]K_{11}H_3 + 5H_2O$.

$\left[Os^{Cl_4}_{(SO_3)_4}\right]K_6H_2$: Saures osmitetrachlorotetraschwefligsaures Kalium.

Der Verfasser ist Herrn Dr. S. Steinhäuser für die Unterstützung bei vorstehenden Versuchen zu bestem Danke verpflichtet.

Es seien hier noch die krystallographischen Daten für das in der ersten Mitteilung beschriebene[1] Kaliumosmiumbromid, die Herr Dr. A. Sachs bestimmt hat, angefügt:

$K_2Os.Br_6$.

Krystallsystem: regulär.
Beobachtete Formen: $w = (100)$, $o = (111)$.

Tabelle der gemessenen Winkel:

$w : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 54^\circ\ 35$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 70^\circ\ 20$
$o : o = (11\bar{1}) : (111)$	$= 70^\circ\ 20$
$o : w = (111) : (001)$	$= 55^\circ$
$w : o = (001) : (\bar{1}11)$	$= 54^\circ\ 35$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}1\bar{1})$	$= 70^\circ\ 20$
$w : o = (0\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 54^\circ\ 45$
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}1\bar{1})$	$= 70^\circ\ 25$
$o : w = (\bar{1}\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	$= 54^\circ\ 40$
$w : o = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 54^\circ\ 50$
$o : o = (1\bar{1}\bar{1}) : (11\bar{1})$	$= 70^\circ\ 40$
$o : o = (1\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$= 70^\circ\ 33$
$o : w = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}00)$	$= 54^\circ\ 35$
$o : w = (1\bar{1}1) : (100)$	$= 54^\circ\ 40$
$w : o = (100) : (11\bar{1})$	$= 70^\circ\ 35$

Die äufserst kleinen Krystalle sind bräunlich-schwarz, metallglänzend, vollkommen undurchsichtig. Herrschend ist das Oktaëder; die untergeordneten Würfelflächen sind selten vollzählig. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

[1] l. c. S. 135.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N, 9. Juni 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1900.

Druckfehlerberichtigung.

In Bd. **24**. Heft 2 ist zu lesen:

Seite 154. Zeile 3 v. u. statt: Ammon-Plat-Ammoniumchlorür lies: Ammon-Platan-Ammoniumchlorür.

Seite 155. Zeile 5 v. u. statt: Gerhardt (1856) lies: Gerhardt (1850).

Seite 158. Zeile 1 v. o. In der einen der beiden Formeln ist die Klammer durch einen Punkt zu ersetzen.

S. M. Jörgensen.

Sachregister und Autorenregister

zu den Bänden **22, 23, 24.**

Sachregister

R = Referat. B = Bücherbesprechung.

A.

Abhandlungen, gesammelte, von Moriz Traube **22**, 476 B.

Absorption von HCl und KCl aus wässeriger Lösung durch kolloïdales Zinnoxyd **23**, 111.

— von Stoffen aus Lösungen **23**, 321.

Absorptionsfaktor **23**, 347.

Acetylen, Einwirkung auf die Oxyde des Kupfers **22**, 235.

— Explosionsprodukte **23**, 466 R.

— und Kupfer **23**, 466 R.

— über die Schnelligkeit der Explosion desselben **22**, 166 R.

Acetylengasometer, Explosion infolge Bildung von Acetylenkupfer **24**, 315 R.

Adsorption **23**, 318 R.

Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle **22**, 241.

Äthylacetat, Löslichkeit in Salzlösungen **23**, 317 R.

Äthylenverbindung des Nickels **22**, 466.

Äthylenverbindungen des Palladiums **22**, 384.

Akkumulatorenplatten, Oberfläche **23**, 464 R.

Alkaliarsenide und -antimonide und Alkalimetalllegierungen, Darstellung **23**, 467 R.

Alkalichloride, Elektrolyse ohne Zusatz von Alkalihydraten **22**, 33.

— Elektrolyse unter Zusatz von Alkalihydraten **22**, 65.

— und -nitrate, elektrisches Leitvermögen **22**, 165 R.

Alkalichloridlösungen. Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von — mit Diaphragma **23**, 158.

— zur Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse derselben **22**, 389 R.

Alkalinitrite, Farbe **23**, 466 R.

Alkalinitrit u. -nitratgemisch, Löslichkeit **23**, 467 R.

Aluminium, neues Hydrat **24**, 150 R.

— und Bor, über die reduzierenden Eigenschaften derselben **22**, 167 R.

— und Magnesium, Einwirkung derselben auf ihre Salzlösungen **22**, 390 R.

Aluminiumanode, über den Vorgang an derselben **22**, 310 R.

Aluminiumfluorid, Doppelsalze des **22**, 270.

Amalgame **23**, 441.

Amidochromsäure **22**, 192.

Aminlösungen, Zustand wässeriger **23**, 91 R.

Ammoniak, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit von flüssigem **23**, 229 R.
Ammoniak, Einwirkung auf Schwefeldioxyd **23**, 43.
— Verteilung einer Säure zwischen — und Metallhydroxyden **24**, 123.
Ammoniaklösungen, Zustand wässeriger **23**, 91 R.
Ammoniumamidosulfit **23**, 466 R.
Ammoniumchlorid, die Einwirkung von — auf Analcim und Leucit **23**, 135.
— die Einwirkung von — auf Natrolith, Skolecith, Prehnit und Pectolith **24**, 139.
Ammoniumdoppelphosphate von Beryllium, Zink und Cadmium in analytischer Beziehung **22**, 207.
Ammoniummagnesiumarseniat, die Zusammensetzung des — **23**, 146.
— Konstitution **23**, 466 R.
Ammoniummagnesiumphosphat, über die Zusammensetzung des — der Analyse **22**, 162.
— die Zusammensetzung des — der Analyse **22**, 163.
Ammoniumnitrat, Änderung des Umwandlungspunktes durch Kaliumnitrat **23**, 319 R.
Ammoniumorthophosphat, Zersetzung durch Erhitzen **24**, 392.
Ammoniumpermanganat **24**, 203.
Ammoniumquecksilberjodid, Dissoziation **23**, 231 R.
Amylxanthogensaures Natrium in der qualitativen Analyse **24**, 151 R.
Analcim **23**, 135.
Analyse, qualitative, Tabellen zu derselben, von F. P. Treadwell und V. Meyer. IV. Aufl. **22**, 391 B.
Anomale Gefrierpunktserniedrigung bei Alkalichloriden und -bromiden **23**, 467 R.
Antimoniate und Antimonsäure **23**, 231 R.
Antimontrichlorid in der Kryoskopie **23**, 317 R.
Antimontrioxyd, Einwirkung von — auf Schwefelchlorür **23**, 92 R.
Apparate, neue, Bericht über, der Firma Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau **22**, 168 R.
Aquopentaminsulfat, Bildung eines schwarzen Zwischenproduktes bei der Einwirkung von Rhodansalz **22**, 105.
Argon, Diffusion durch Kautschuk **23**, 466 R.
— Löslichkeit in Wasser **23**, 230 R.
— Zähigkeit **23**, 466 R.
Argonspektrum, Linien im ultravioletten Teile **24**, 149 R.
Arsen, Einwirkung von Kaliumammonium auf — **23**, 92 R.
— neues Sulfid **24**, 149 R.
Arsenduodeciwolframsäure **22**, 286.
Arsenluteowolframsäure **22**, 290.
Arsentrioxyd, Einwirkung von — auf Schwefelchlorür **23**, 92 R.
Asbestfilter, von O. Lohse **22**, 168 R.
Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle **23**, 228 R.
— der Moleküle **23**, 463 R.
Atmosphäre, Stellung der neuen Bestandteile derselben im periodischen System der Elemente **22**, 166 R.
Atomgewicht, Bor **23**, 93 R.
— Eisen **23**, 245.
— Gadolinium **22**, 398.
— Kobalt **22**, 221.
— Stickstoff **23**, 230 R.
— Wasserstoff **23**, 463 R.
Atomgewichte und physikalische Eigenschaften der Elemente **23**, 229 R.
— Resultate von 1899 **23**, 463 R.
Auerglühkörper, Leuchten derselben **24**, 150 R.
Aufgaben aus der Chemie und physikalischen Chemie von P. Bräuer **24**, 317 B.
Ausdehnung, die, von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen **22**, 167 R.

B.

Baryum, Trennung von — Strontium und Calcium durch gemischte Karbonat- und Sulfatlösungen wechselnder Zusammensetzung **22**, 161.

Baryumphosphid, Darstellung und Eigenschaften **23**, 231 R.

Baryumsuperoxydhydrate **24**, 149 R.

Beckmann'scher Siedeapparat **23**, 94 R.

Beryllium, Ammoniumdoppelphosphate **22**, 207.

Bild, latentes, und der Eder'sche Versuch **23**, 392 R.

— Theorie des latenten **23**, 468 R.

Blei, Legierung mit Natrium **23**, 455.

— eine neue höhere Oxydationsstufe desselben **22**, 167 R.

Bleiakkumulator **23**, 230 R.

Bleibromid, Elektrolyse des geschmolzenen **23**, 105. 255.

Bleichlorid, Elektrolyse des geschmolzenen **23**, 99. 255.

Bleijodid, Elektrolyse des geschmolzenen **23**, 255.

Bleisulfat, Löslichkeit desselben in Ammoniumacetat **22**, 310 R.

Bleisuperoxyd, Einwirkung von Schwefelwasserstoff **24**, 149 R.

Bleitetrachloriddiäthylaminchlorhydrat **22**, 191.

Benzoldampf, über das Verhalten eines Gemenges von — und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz **24**, 191.

Bor und Aluminium, über die reduzierenden Eigenschaften derselben **22**, 167 R.

— Atomgewicht **23**, 93 R.

Borate der Magnesiumreihe **24**, 150 R.

Borsäure, maßanalytische Bestimmung **24**, 150 R.

Boyle'sches Gesetz, Abweichungen davon bei Wasserstoff und Kohlendioxydgemengen **23**, 228 R.

Brom, Dampfdichte **23**, 465 R.

Brom, Einwirkungen von — auf Kupfersalze **23**, 93 R.

— Löslichkeit des — in Wasser **22**, 165 R.

— Trennung von Chlor und Jod **24**, 231.

— und Jod unter den Fumarolenprodukten der Vesuveruption von 1895 **22**, 389 R.

Bromsilberelektroden **24**, 1.

Bromwasserstoffsäure, reine, Darstellung **24**, 148 R.

Bunsen, Robert Wilhelm **23**, 393.

C.

Cadmium, Ammoniumdoppelphosphate **22**, 207.

— Legierung mit Natrium **23**, 455.

— Legierungen mit Platin und Palladium **23**, 93 R.

— kolloïdales **23**, 468 R.

Cadmiumchlorid, Elektrolyse des geschmolzenen **23**, 255.

Cadmiumvanadinite **23**, 466 R.

Cäsium, mikrochemischer Nachweis **24**, 150 R.

— Persulfat **23**, 465 R.

— über die Darstellung aus seinem Karbonate **22**, 158.

— Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des **23**, 378.

Cäsiumperjodat, über ein fluoriertes **22**, 262.

Calcium, Trennung von Baryum und Strontium **22**, 161.

Calciumarsenid, Darstellung und Eigenschaften **22**, 166 R.

Calciumchlorid, Elektrolyse in Lösung **22**, 16.

Carnallit, Gleichgewichtsverhältnisse **23**, 90 R.

Cer, titrimetrische Bestimmung **22**, 297.

Ceritmetalle, Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen der **23**, 232 R.

Chemie, allgemeine physikalische, Grundbegriffe von Kurt Arndt **24**, 318 B.

Chemie, anorganische, u. Mineralogie für Mittelschulen, Lehrbuch von H. E. Hart **24**, 316 B.
— anorganische, Lehrbuch von J. Lorscheid **24**, 317 B.
— anorganische, Leitfaden für den Unterricht in derselben, v. J. Sperber **22**, 391 B.
— im 19. Jahrhundert, Entwickelung, von Felix W. Ahrens **24**, 320 B.
— im täglichen Leben **23**, 95 B.
— moderne, eine Schilderung der chemischen Grofsindustrie v. W. Bersch. **24**, 316 B.
— Physikalische und technische **23**, 317 B.
— und Mineralogie, Grundzüge derselben, 7. Aufl., von R. Arendt **22**, 391 B.
Chlor. Einwirkung auf eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge **23**, 233.
— Trennung von Brom und Jod **24**, 251.
— über die Hydrolyse desselben **22**, 309 R.
— Wirkung desselben auf ein Gemisch von Silicium, Kieselsäure und Thonerde **22**, 166 R.
Chloranhydride, Polymerisation einiger anorganischer, I und II **23**, 92 R.
Chlorat. Theorie der elektrolytischen Bildung **22**, 1.
Chloratbildung **23**, 465 R.
— in schwach saurer Lösung **22**, 53.
Chlorchromsäure **22**, 192.
Chloridlösungen, über die Natur der in stärker alkalischen — sich abspielenden anodischen Vorgänge **22**, 78.
Chlorsilber, Mitreifsen von — durch Merkurochloramid **23**, 468 R.
Chlorsilberelektroden **24**, 1.
Chlorwasserstoff und Silber, umkehrbare Reaktion **23**, 231 R.
Chlorwasserstoffgas, Einwirkung desselben auf Sulfate, Selenate und Phosphate **22**, 472 R.
Chlorwasserstoffmethyläther, über die Dissoziation desselben **22**, 309 R.
Chrom, elektromotorisches Verhalten **23**, 232 R.
— Vorkommen in Pflanzen **23**, 319 R.
Chromiacetat, die isomeren Zustände desselben **22**, 167 R.
— über die isomeren Zustände desselben **22**, 168 R.
Chromiake. 1. Abhandlung **24**, 279.
Chromidichlorhydrin, Einwirkung von Stickoxyd auf **23**, 292 R.
Chromoxydul, Doppelkarbonate **24**, 150 R.
Chromsalze, Änderung von Violett zu Grün in Lösung **24**, 150 R.
— Umwandlung von Violett in Grün in Lösungen derselben **23**, 392 R.
Chromsäure, Amido- und Chlorchromsäuren **22**, 192.
— aus chromoxydhaltigen Materialien **23**, 232 R.
— Einwirkung von, auf Wasserstoff **22**, 167 R.
Chromylchlorid, Notizen über — Chlorchromsäure und Amidochromsäure **22**, 192.
Cisdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid. Einwirkung von Rhodankalium **22**, 156.
Clarkelement, Umwandlung **23** 464 R.
Cossa's Platosemiamminsalze **24**, 160.
Cupran, Kohlenwasserstoff **23**, 466 R.
Cyanverbindungen, über einige zusammengesetzte **23**, 373.

D.

Dampfdichte, Bestimmung unter beliebigem Drucke **23**, 317 R.
Dampfdichtebestimmung, über ein allgemein verwendbares Verfahren derselben unter beliebigem Druck **22**, 308 R.
Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Substanzen, Bemerkungen über denselben **22**, 164 R.

Daniell'sche Kette und Umwandlungstemperaturen **23**, 228 R.
Diäthylamin, Einwirkung auf Thalliumchlorid **24**, 349.
Diammoniakquecksilberjodid, Dissoziation desselben **22**, 166 R.
Dicarbonylkupferchlorür, Kenntnis **23**, 92 R.
Dichte, wahre, chemischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Zusammensetzung und Bau **22**, 388 R.
Dichtebestimmung von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten **22**, 471 R.
Dielektrisches Verhalten einer krystallinischen Flüssigkeit **22**, 164 R.
Diffusionsgeschwindigkeit, Einfluſs gleichioniger Zusätze **23**, 230 R.
Diffusionstheorie **22**, 308 R.
— **23**, 317 R.
Dihydroxylaminderiviate **23**, 466 R.
Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze **22**, 127.
Dimerkurammoniumjodid **23**, 468 R.
Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze **22**, 123, 141.
— (schwerlösliche Reihe) **22**, 141.
Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers **22**, 309 R.
— elektrolytische, in Methyl- und Äthylalkohol **23**, 318 R.
— elektrolytische und Neutralisationswärme **22**, 388 R.
— der Gase bei konstantem Druck und bei Überschuſs eines der Dissoziationsprodukte **22**, 309 R.
Dissoziationsdruck **22**, 309 R.
Dissoziationsgleichgewicht starker Elektrolyte **22**, 309 R.
Dissoziationsgrad und Geschmack saurer Salze **23**, 464 R.
Dissoziationskonstante sehr schwacher Säuren **23**, 229 R.
— und Hydrolyse **23**, 464 R.
Demonstrationsdestillatoren von Salpetersäure nach dem System Valentiner (Vakuumverfahren) **22**, 166 R.
Destillation, fraktionierte, unter vermindertem Drucke **23**, 89 R.
Doppelsalze, Beitrag zur Kenntnis der wässerigen Lösungen derselben **22**, 165 R.

E.

Eder'scher Versuch u. latentes Bild **23**, 392 R.
Ederveen, Quellwasser **22**, 337.
Einzelpotentiale, Studien über die — von Oxydationsmitteln **24**, 243.
Eisen, Anwendung desselben als aktives Element in Primärelementen **22**, 168 R.
— elektrolytisch ausgeschiedenes, dessen Kohlenstoffgehalt **22**, 310 R.
— Revision des Atomgewichtes von **23**, 245.
— und Kohlenoxyd **23**, 466 R.
Eisenanhäufungen, über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung in und unter Mooren **22**, 313.
Eisenanode, Auflösung einer — in Natriumacetat u. Essigsäurelösung **22**, 167 R.
Eisenoxyd, rasche Lösung desselben in Salzsäure **23**, 392 R.
Elektrizitätsentladung durch Argon und Helium **23**, 465 R.
Eisenspat, Bildung in Mooren **22**, 316.
Elektrochemie, praktische, Leitfaden derselben, von W. Löb **22**, 475 B.
Elektroden, umkehrbare — zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren **24**, 1.
Elektrokapillare Phänomene, Natur derselben **24**, 148 R.
Electrotècnica y Quimica, Diccionario de, III español-aleman-inglès, von Heyne **22**, 391 B.

Elektrolyse der Alkalichloridlösungen, zur Kenntnis der Vorgänge bei derselben **22**, 389 R.
— von Chlorkalium **23**, 465 R.
— geschmolzener Salze **23**, 97; **24**, 220. 222.
— v. Stickstoffwasserstoffverbindungen und von Hydroxylamin **23**, 465 R.
Elektrolytische Gasentwickelung **22**, 471 R.
Elektrolytisches Verhalten des Platin- und Zinnchlorids **22**, 167 R.
Elektrolytnickel, elektrischer Widerstand **24**, 150 R.
Elektrometallurgie u. Elektrotechnik v. Franz Peters **24**, 318 B.
Elektromotorische Kraft u. chemisches Gleichgewicht **23**, 230 R.
Energietheorem, Bemerkungen über dasselbe **22**, 308 R.
Erbium, spezifisches Gew. **23**, 232 R.
Erdalkalichloride, Elektrolyse in Lösung **22**, 16.
Erdalkalien, über die Elektrolyse der Bromide derselben **22**, 165 R.
— Untersuchungen über die Orthoplumbate derselben **22**, 167 R.
Erden, Methode für die mechanische Analyse **24**, 150 R.
— seltene, Trennung **24**, 151 R.
— Molekulare Susceptibilität d. Salze seltener **23**, 232 R.
Explosivstoffe, neue, IV. **23**, 319 R.
— neue, Untersuchungen über dieselben III. **22**, 389 R.

F.

Faraday'sches Gesetz. Über die Anwendung des — bei der Elektrolyse geschmolzener Salze **23**, 255.
Farbwechsel belichteter Substanzen **23**, 230 R.
Fermente, organische **23**, 391 R.
Ferrifluorid, Doppelsalze d. **22**, 267.
Feste Lösungen und isomorphe Mischungen **23**, 89 R.
Flüssigkeiten, Minimalvolum der **24**, 148 R.
Fluor und Fluorsilber, elektrochemisches Verhalten **23**, 468 R.
— und Fluorwasserstoff, Einwirkung von — auf Glas **23**, 230 R.
Fluorhyperborate **23**, 232 R.
Fluorsilber, Doppelverbindung mit Fluorammonium **23**, 468 R.
Flufssäure, Zusammensetzung **23**, 465 R.
Freie Energie, Änderung bei der Bildung geschmolzener Halogenverbindungen **22**, 241.

G.

Gadoliniterden, Trennung der, und Darstellung reiner Yttria **23**, 392 R.
Gadolinium, Beiträge zur Kenntnis des **22**, 393.
Gasanalytische Methoden **23**, 96 R.
Gase, brennbare, von Salsomaggiore **24**, 149 R.
— chemisches Gleichgewicht bei denselben **23**, 464 R.
— Löslichkeit im Wasser **23**, 464 R.
Gases, the Rise and Development of the Liquefation **22**, 392 R.
Gasgemische von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, Verflüssigung **24**, 314 R.
— Verflüssigung **24**, 314 R.
Gasometer mit konstantem, beliebig zu änderndem Druck **24**, 151 R.
Gasreaktionen in der chemischen Kinetik: V. Allmähliche Vereinigung von Knallgas **22**, 309 R.
— in der chemischen Kinetik: IV. **22**, 165 R.
Gaswaschapparate u. eine schnelle u. genaue Methode der Kohlensäurebestimmung **22**, 472 R.
Gefriermethoden **23**, 317 R.
Gefriermethode in verdünnten Lösungen **23**, 229 R.
— u. Theorie der Lösungen **23**, 463 R.
Gemische, flüssige von konstantem Siedepunkte **23**, 229 R.
Gesamtenergie, bei der Bildung ge-

schmolzener Halogenverbindungen **22**, 247.
Geschmack saurer Salze u. Dissoziationsgrad **23**, 464 R.
Gesteine, Bildung der, u. Plastizität der Körper **23**, 463 R.
Gewichte zu aichen **24**, 151 R.
Gips- u. Anhydritlagerstätten in der Umgebung von Oulx **23**, 392 R.
Gleichgewicht, chemisches **23**, 467 R.
— chemisches, bei Gasen **23**. 464 R.
— chemisches und E.M.K. **23**, 230 R.
— chemisches u. Reaktionsgeschwindigkeit **23**, 90 R.
— physikalisches, bei isomorphen Gemischen **23**, 89 R.
Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Anilin **22**, 309 R.
— falsche, zur Frage derselben **22**, 309 R.
Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden **24**, 123.
— bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd u. Ammoniak **23**, 222.
— zwischen Mangansalzen und Ammoniak **22**, 279.
Gold, die Bestimmung nach der jodometrischen Methode **22**, 200.
Goldcarbid **24**, 149 R.
Graphit **23**, 92 R.
Grubenwetter, chemische Untersuchung von Otto Brunck **24**, 320 B.

H.

Halogensilberelektroden **24**, 1.
Halogensilbergemische, Löslichkeitsverhältnisse der **24**, 49.
Halogenverbindungen, freie Bildungsenergie **22**, 241.
Helium, Löslichkeit in Wasser **23**, 230 R.
Hexaminmetallsalze, Zusammenstellung der bisher bekannten **24**, 299.
Hexammoniakcadmiumchlorid, Dissoziation desselben **22**, 166 R.
Hilfsbuch, chemisches, von J. P. Panaotović **24**, 319 B.
Hydrate in Lösung **23**, 228 R.
— der Schwefelsäure, zur Frage über dieselben **22**, 166 R.
Hydrolyse **23**, 464 R.
— und Dissoziationskonstanten **23**, 464 R.
— in Salzlösungen **23**, 90 R.
— über die, des Chlors **22**, 309 R.
Hydroschweflige Säure **23**, 319 R.
Hydroxylamin, Oxydation **23**, 319 R.
Hylotrop-isomere Körperformen II. **22**, 164 R.
Hypochlorit, Theorie der elektrolytischen Bildung **22**, 1.
Hypochlorite, elektrolytische Darstellung **23**, 318 R.

I.

Indium, mikrochemischer Nachweis **24**, 150 R.
Jod, Einwirkung auf Alkalien **24**, 148 R.
— und Brom unter den Fumarolenprodukten der Vesuveruption von 1895 **22**, 389 R.
— Trennung von Chlor und Brom **24**, 231.
Jodate, fluorierte saure und über ein fluoriertes Cäsiumperjodat **22**, 256.
Jodelektrode, über das Potential der **23**, 87.
— das Potential der **24**, 247.
Jodkalium und Jodammoniumkarnallite, Darstellung **23**, 468 R.
Jodometrische Untersuchungen **24**, 183.
Jodsilberelektroden **24**, 1.
Jodstickstoff, **23**, 466 R.
Ionengeschwindigkeit **22**, 165 R.
Ionenkonzentration in geschmolzenen Salzen **22**, 253.
Ionisierendes, neues anorganisches Lösungsmittel **23**, 89 R.

Iridium, über das Reinigen desselben **22**, 167 R.
Iridiumsesquichloridwasserfrei **23**, 231 R.
Isomorphe Gemische, physikalisches Gleichgewicht **23**, 89 R.
Isomorphe Mischungen und feste Lösungen **23**, 89 R.
Isorhodanatopentaminsalze **22**, 101.

K.

Kaliumammonium, Einwirkung auf Arsen **23**, 92 R.
Kaliumbromid, absolut reines **24**, 9.
Kaliumchlorat, elektrolytische Bildung **24**, 148 R.
— Explosion **23**, 230 R
Kaliumchlorid, absolut reines **24**, 8.
— Elektrolyse und Chloratbildung **22**, 16.
Kaliumjodid, absolut reines **24**, 11.
Kaliummanganmolybdat **24**, 82.
Kaliummanganpermanganmolybdat, **24**, 78.
Kalium, mikrochemischer Nachweis **24**, 150 R.
Kaliumnitritohydroximidosulfat **23**, 466 R.
Kaliumpermanganmolybdat **24**, 77.
Kaliumpersulfat, Einwirkung von— auf Kobaltsalze **24**, 263.
Kalium-Ruthenchlorid **22**, 390 R.
Kalium-Rutheniumnitrit, über ein komplexes **22**, 167 R.
Kaliumquecksilberjodid Dissoziation **23**, 231 R.
Kalk, Beobachtungen über die Löslichkeit desselben in Wasser und in zuckerhaltigen Flüssigkeiten **22**, 166 R.
Karbide, Klassifikation derselben **22**, 166 R.
Katalysatoren, Einfluſs von — bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen **23**, 229 R.
Katalyse durch Neutralsalze **23**, 464 R.
Kieselsäure, kolorimetrische Bestimmung in Mineralwässern **24**, 149 R.
Kinetik der Reaktionen mit Nebenwirkung **23**, 317 R.
Knallgas, allmähliche Vereinigung desselben **22**, 309 R.
Kobalt, Revision des Atomgewichtes **22**, 221.
Kobaltchlorür und Kobaltoxydul, die Analyse von **22**, 221.
Kobaltiake **22**, 91.
Kobalticyanide **24**, 150 R.
Kobaltoxyde, wasserhaltige, von grüner und hellgelber Farbe **23**, 93 R.
Kochsalzzerlegung, elektrolytische **23**, 467 R.
Kohlenoxyd und Eisen **23**, 466 R.
— und Sauerstoff **23**, 466 R.
— und Wasser, Kontaktwirkung **23**, 319 R.
Kohlenstoff, elektrochemisches Äquivalent **23**, 466 R.
Kohlenstoffmolekül u. s. w. **23**, 319 R.
Kohlensäurebestimmung, über eine schnelle und genaue Methode derselben und über Gaswaschapparate **22**, 472 R.
Kolloïdale Lösungen **23**, 245.
Komplexe Lösungen Ionisation **23**, 318 R.
Konzentrationsketten, Wirkung gleichioniger Zusätze **23**, 230 R.
Korkbohrerschärfer, billiger **22**, 310 R.
Korrosion der technisch wichtigsten Metalle **23**, 392 R.
Kupfer, elektrochemisches Äquivalent **23**, 468 R.
— Fällung desselben durch Zink **22**, 389 R.
— mikrochemische Reaktionen **23**, 320 R
— Verbindungswärmen mit Zink **23**, 93 R.
Kupferelektroden, Potentiale von— in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge **24**, 269.

Kupferhydroxyd, Einwirkung von Chlor auf **23**, 233.
Kupferhydroxydsilbersalze, gemichte, basische **22**, 167 R.
Kupferhypophosphit und seine Zersetzung durch gefälltes Palladium **22**, 390 R.
Kupferkarbonat **24**, 127.
Kupferoxyde, Einwirkung von Acetylen **22**, 235.
Kupfersalze, Einwirkung von Brom auf **23**, 93 R.
Kupfersulfat, Prozentgehalt an — in Kupfersulfat und im Schwefelkupfer **23**, 320 R.
Kupfersulfatlösung, Reaktion von — mit Magnesium, Zink und Eisen **23**, 231 R.
Kupferzinkallophan **23**, 392 R.
Krystallklassen, Darstellung der 32 möglichen **22**, 473 R.

L.

Lehrbuch der anorganischen Chemie und Mineralogie für Mittelschulen, von K. E. Harz **22**, 474 B.
— V. v. Richter s der anorganischen Chemie, X. Aufl. bearbeitet von M. Klinger **22**, 311 B.
Leucit **23**, 135.
Leitfähigkeit, elektrische, von nicht wässerigen Lösungen **23**, 90 R.
— elektrische, von Salzdämpfen **23**, 464 R.
— elektrolytische, Beziehungen zur inneren Reibung **24**, 314 R.
Leitfähigkeitsbestimmungsmethode **23**, 464 R.
Liebig, Justus von, und Christian Friedrich Schönbein. Briefwechsel 1853—1868, von G. W. A. Kahlbaum und E. Thon **22**, 474 R.
Lithium, metallisches **23**, 467 R.
— Notiz über den Schmelzpunkt des **23**, 220.
Löslichkeit der Gase im Wasser **23**, 464 R.
Löslichkeit, gegenseitige von Flüssigkeiten **23**, 464 R.
— von Metallen in ihren Schmelzen **23**, 255.
Lösungen, kolloïdale **23**, 463 R.
— Theorie der **23**, 463 R.
— verdünnte, Ionisation beim Gefrierpunkte **24**, 314 R.
— wässerige, von Nichtelektrolyten, Gefrierpunkt **24**, 314 R.
Lösungsdruck, Theorie **23**, 464 R.
Lösungsvorgang, die Rolle der Medien in demselben **22**, 471 R.
Luteokobaltrhodanid **23**, 241.

M.

Magnesium, Einwirkung metallischen — auf Wasser **23**, 92 R.
— Einwirkung auf Salzlösungen **23**, 392 R.
— Einwirkung von — auf Salzlösungen **23**, 92 R.
— Legierungen mit Platin und Palladium **23**, 93 R.
— volumetrische Bestimmung **24**, 150 R.
— und Aluminium, Einwirkung derselben auf ihre Salzlösungen **22**, 390 R.
— Wirkung desselben auf seine Salzlösungen **22**, 166 R.
Magnesiumkarbonat, wasserfreies **23**, 93 R.
Magnetische Eigenschaften der Elemente **22**, 398 R.
Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen **23**, 228 R.
Manganchlorid, Hydrate oberhalb 0° **23**, 232 R.
Manganmolybdate **24**, 82.
Manganoxyd, höheres, durch anhaltendes Kochen einer wässerigen Ammoniumpermanganatlösung erhalten **24**, 217.
— höheres, durch Erwärmen von Ammoniumpermanganatlösung mit Ammoniakwasser erhalten **24**, 218.

Manganperfluorid, Darstellung und Eigenschaften **24**, 150 R.
Mangantetrachlorid und Mangantrichlorid **22**, 169.
Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid **22**, 169.
Manganverbindungen, Untersuchungen über **24**, 203.
Maſsanalyse, isländischer Kalkspat als Urmaſs **24**, 150 R.
Merkurammoniumverbindungen **24**, 149 R.
Merkurdiammoniumjodid, Einwirkung von Ammoniak auf **23**, 468 R.
Merkurijodid, Umwandlungstemperatur **23**, 231 R.
Merkurochlorid, getrocknet, und Quecksilber **24**, 149 R.
Merkurooxalat zur Bestimmung des Quecksilbers **24**, 402.
Messing, elektrolytische Abscheidung **23**, 468 R.
Messungen von Gasen und Flüssigkeiten **24**, 150 R.
Metalle, gegenseitiger Ersatz **23**, 230 R.
— Korrosion der technisch wichtigsten **23**, 392 R
— über die gegenseitigen Verbindungen der **23**, 439.
— reduzierende Wirkung elektrolytisch abgeschiedener **23**, 90 R.
Metallborate **24**, 150 R.
Metallfällung, elektrolytische, unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe **22**, 168 R.
Metallhydroxyde, Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen **24**, 123.
Metalllösungen kolloïdale, über die Natur der sogenannten **22**, 471 R.
Metaphosphate, Beiträge zur Kenntnis der **24**, 369.
Metallphosphatlösungen, Elektrolyse von **23**, 93 R.
Metallsulfide, Untersuchungen über die **22**, 165 R.
Mikrochemische Analyse, Anleitung zu derselben II. Aufl., von H. Behrens **22**, 473 B.
Mikrochemische Technik von H. Behrens **24**, 319 B.
Mineralogie und Chemie, Grundzüge derselben 7. Aufl., von R. Arendt **22**, 391 B.
Mischkrystalle, Erstarrungspunkte **23**, 228 R.
Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat, Bildung und Umwandlung **24**, 315 R.
— von Kalium und Thalliumnitrat **23**, 228 R.
— Umwandlungspunkte **23**, 228 R.
Moduln, Gesetz **24**, 314 R.
Molekulargewichte **23**, 91 R.
— von Flüssigkeiten und die vant' Hoff'sche Gleichung **22**, 164 R.
Molekulargröfse der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande **22**, 392 R.
Moleküle, Assoziation der **23**, 463 R.
— Volum der **23**, 463 R.
Molybdän, Darstellung **23**, 232 R.
— siehe Übermolybdänssäure.
— Vorkommen in Pflanzen **23**, 319 R.
Molybdänbisulfid **22**, 232 R.
Molybdändioxyd **23**, 93 R.
Molybdänsäure, Neutralisationswärme **24**, 121.
Molybdänsilicid **23**, 232 R.
Molybdänsulfid, krystallisiertes **23**, 392 R.
Monoäthylamin, Einwirkung auf Thalliumchlorid **24**, 349.
Mononatriumorthophosphat, Zersetzung durch Erhitzen **24**, 388.
Monomanganophosphat, Zersetzung **22**, 390 R.
Moore, Eisenanhäufungen in denselben **22**, 313.

N.

Natrium, Legierungen des — mit Cadmium, Blei und Wismut **23**, 455.

Natriumbikarbonat auf den Vesuvlaven von 1895 **22**, 389 R.
Natriumchlorid, Elektrolyse und Chloratbildung **22**, 16.
Natriumdihydroxyd **23**, 231 R.
Natriummetaphosphat, unlösliches **24**, 397.
Natriumphosphatkrystalle, Entwässerung derselben **22**, 309 R.
Natriumthiosulfat zur titrimetr. Best. des Quecksilbers **24**, 411.
Natriumthiosulfat, Zersetzung durch Säuren **24**, 315 R.
Natriumtrimetaphosphat **24**, 387.
Natrolith **24**, 139.
Neodym und Praseodym, Beiträge zur Spektralanalyse derselben **22**, 472 R.
Neutralisationswärme und elektrolytische Dissoziation **22**, 388 R.
Neutralsalzwirkungen **23**, 230 R.
Nickel, über die Äthylenverbindungen des **22**, 466.
Nickelkarbonyl, Zersetzung in Lösung **24**, 150 R.
Nitritoaquotetramminsalze **22**, 120.
Nitritoaquotetramminkobaltsalze **22**, 120.
Nitrosylchlorid, Notizen über — und seine Verbindungen **22**, 277.
Normalelemente und Normalelektroden, praktische Form **24**, 151 R.
Normalelektroden und Normalelemente, praktische Form **24**, 151 R.

O.

Oberflächenspannungen v. Schwefelsäurelösungen u. molekulare Masse **23**, 465 R.
Osmiumverbindungen (Osmichlortetrapenta und hexaschwefligsaure Salze) **24**, 420.
Osmotischer Druck konzentrierter Lösungen **23**, 228 R.
Orthoplumbate, Untersuchungen über die, der Erdalkalien, III **22**, 167 R.
Oxydationspotentiale, Studien üb. **24**, 225.
Oxysulfonsäuren, deren Stärke **24**, 149 R.
Ozon, Bildung desselben bei der Zersetzung von Wasser durch Fluor **22**, 471 R.

P.

Palladium, Derivate u. Atomgewicht **23**, 93 R.
— Legierungen mit Zink **23**, 93 R.
— über Äthylenverbindungen des **22**, 384.
Palladiumsalze, über komplexe **23**, 28.
Parawolframate, Eigenschaften **23**, 232 R.
Plastizität der Körper und Bildung der Gesteine **23**, 463 R.
Platin, Legierungen mit Zink u. s. w. **23**, 93 R.
Platindrähte, eingeschmolzene, einfacher Schutz für dieselben **22**, 472 R.
Pectolith **24**, 139.
Permanganmolybdate **24**, 65.
Persulfate des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums **22**, 472 R.
Persulfocyansäure Ersatz für Phosphor in der Zündholzfabrikation **22**, 389 R.
Phasenregel, Anwendung auf Legierungen und Gesteine **23**, 317 R
— von Gibbs **23**, 317 R.
Phosphate, siehe auch Ammoniumdoppelphosphate **22**, 207.
Phosphor, niedere Oxyde **23**, 230 R.
— Ersatz desselben in der Zündholzfabrikation durch Persulfocyansäure **22**, 389 R.
Phosphorescenz von Schwefelstrontium durch Mangan begünstigt **23**, 231 R.
Phosphorsalz, Zersetzung durch Erhitzen **24**, 388.
Phosphorsuboxyd, Nichtexistenz des **23**, 91 R.

Phosphorwasserstoff, Wirkung von, auf Kupferoxyd, Kupferhydroxyd und Kupferkarbonat **22**, 167 R.
Phosphyre von Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom **24**, 150 R.
Photochemische Prozesse, umkehrbare **23**, 318 R.
Photographie, die chemischen Vorgänge in derselben **22**, 474 R.
Photographischer Prozefs, Theorie **23**, 468 R.
Photographische Prozesse, Versuche zur Theorie **23**, 468 R.
Phototropie **22**, 471 R.
Platinbasen, zur Konstitution der **24**, 153.
Platinierung, Einfluſs auf die Chloratbildung aus Alkalichloridlösungen **22**, 84.
Platintetrachlorid, zur Kenntnis des **22**, 445.
Platosemiäthylensalze, über Zeise's **24**, 160.
Platosemiamminsalze, über Cossa's **24**, 160.
Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wässerigen Lösungen ihrer Salze **22**, 308 R.
Präzisionsthermostaten **23**, 93 R.
Praseodym und Neodym, Beiträge zur Spektralanalyse derselben **22**, 472 R.
Praxis des Chemikers, von F. Elsner, 7. Aufl. **22**, 473 B.
Prehnit **24**, 139.
Puzzolane, natürliche und künstliche **24**, 150 R.
Pyknometer, Sprengel'sches, eine Modifikation desselben **22**, 168 R.
Pyridinium, pentachlorochromisaures **24**, 284.
— pentabromochromisaures **24**, 286.

Q.

Quarzplatten zur Kontrolle der Saccharimeter, optische Prüfung **24**, 151 R.
Quecksilber, siehe auch Stickstoffquecksilberverbindungen.
Quecksilber, ein Apparat für das Reinigen desselben **22**, 168 R.
— titrimetrische Bestimmung durch Natriumthiosulfat **24**, 411.
— Trennung und Bestimmung als Merkurooxalat **24**, 402.
— und Merkurochlorid, getrocknet, Dampfdichten **24**, 149 R.
Quecksilberjodid, Umwandlung **23**, 231 R.
Quecksilberjodür **23**, 231 R.
Quellwasser zu Ederveen **22**, 337.

R.

Racemische Verbindungen **23**, 463 R.
— — eine prinzipiell neue Methode zur Spaltung derselben in die aktiven Bestandteile **22**, 388 R.
Radioaktivität und Thoriumverbindungen **23**, 467 R.
— und Thorverbindungen **23**, 319 R.
Raseneisenstein, Bildung in Mooren **22**, 372.
Reaktionen, chemische, in Lösung; Dampfspannung des Lösungsmittels **24**, 314 R.
— begrenzte chemische in organischen Lösungsmitteln **24**, 314 R.
Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen **23**, 317 R.
— und chemisches Gleichgewicht **23**, 90 R.
Rechentafeln, logarithmische, für Chemiker **24**, 152 B.
Reduktion, elektrolytische von Nichtelektrolyten **23**, 464 R.
— elektrische von Kaliumchlorat **23**, 465 R.
— von Selendioxyd **23**, 465 R.
Rhodanatokobaltiake **22**, 422; **23**, 240.
— und strukturisomere Salze **22**, 91.
Rhodanatonitrototetramminsalze **22**, 111.
Rhodanoxykobaltiake **24**, 188.
Rhodanverbindungen, über einige zusammengesetzte **23**, 373.

Rhodiumcyanide **23**, 392 R.
Rhodiumsesquichlorid, wasserfrei **23**, 231 R.
Röhrenofen für feste, beliebig zu regulierende Temperaturen **24**, 151 R.
Rubidium, Persulfat **23**, 465 R.
— mikrochemischer Nachweis **24**, 150 R.
Rückflufskühler, verbesserter Soxhlet'scher aus Glas von Ch. Kob & Co. **22**, 310 R.
Ruthenium, Beitrag zur Kenntnis desselben und seiner Verbindungen: II. Über das Kalium-Ruthenchlorid **22**, 390 R.

S.

Sättigung von Lösungen, die Beurteilung derselben durch Messung der Leitfähigkeit **22**, 308 R.
Säurebestimmung, über jodometrische **23**, 67.
Säuren, Änderung der Stärke schwacher — durch Salzzusatz **23**, 230 R.
— Die analytische Trennung und Erkennung der **23**, 236.
— in organischen Lösungsmitteln, Schnelligkeit des Angriffs **24**, 314 R.
— Stärke in Gemischen organischer Lösungsmittel und Wasser **24**, 148 R.
— Zur Kenntnis der komplexen anorganischen **22**, 285.
Salpetersäure, Wirkung sehr verdünnter **23**, 230 R.
— Demonstrationsdestillationen von, nach dem System Valentiner (Vakuumverfahren) **22**, 166 R.
Salzdämpfe, elektrische Leitfähigkeit derselben **23**, 464 R.
Salze, Elektroiyse geschmolzener **23**, 97; **24**, 220; 222.
— strukturisomere kobaltiake **22**, 91.
Salzablagerungen, ozeanische **23** 90 R.
Salzpaare, reziproke **23**, 318 R.
Salzsublimation der letzten Vesuveruption **22**, 389 R.
Sauerstoff und Kohlenoxyd **23**, 466 R.
Sauerstoff und Schwefeldioxyd **23**, 465 R.
Sauerstoffelektrode. Studien über die **24**, 258.
Scheikunde, Beginselen der — **23**, 96 B.
Schmelzpunkte von Gemengen optischer Antipoden **22**, 308 R.
Schmelztemperaturen der Amalgame des Natriums und Kaliums **23**, 441.
Schwefel, Dampfdichte **23**, 319 R.
— Dampfdichte **23**, 465 R.
— optische Antipoden unter den Derivaten des vierwertigen **24**, 149 R.
Schwefelchlorür, Einwirkung von Arsentrioxyd und Antimontrioxyd **23**, 92 R.
Schwefeldioxyd und Sauerstoff **23**, 465 R.
— Über die Einwirkungsprodukte des — auf Ammoniak **23**, 43.
Schwefelsäure, über die Bestimmung der — bei Gegenwart von Eisen. III **22**, 424.
— verdünnte, neue Beiträge zur Kenntnis der Ionen derselben von **22**, 166 R.
— zur Frage über die Hydrate derselben **22**, 166 R.
Schwefelsäureanhydrid, Geschichte **23**, 319 R.
Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisen **23**, 320 R.
Schwefelverbindungen, organische kritische Temperaturen **24**, 314 R.
Schönbein Christian Friedrich, und Justus von Liebig. .Briefwechsel 1853—1868; von G. W. A. Kahlbaum und E. Thon **22**, 474 B.
Seifenlösungen, Natur **23**, 228 R.
Selen, Einwirkung von Natriumammonium und von Kaliumammonium auf dasselbe **22**, 166 R.
— in den Fumarolenprodukten der Vesuveruption vom 3. Juli 1895 **22**, 389 R.
Selenantimonite **23**, 231 R.

Selenwasserstoff, dessen Bildung und Zersetzung **22**, 165 R.
Siedepunktskurve, das Minimum derselben und die Zusammensetzung des Dampfes von Flüssigkeitspaaren **22**, 308 R.
Siedepunktskurven **23**, 89 R.
Silber, elektrochemisches Äquivalent **23**, 468 R.
— Das Potential des — in Lösungen seiner gemischten Halogensalze **23**, 25; **24**, 34.
— Halogensilberelektroden **24**, 13.
Silber und Chlorwasserstoff, umkehrbare Reaktion **23**, 231 R.
Silberbromid, Änderung der freien Energie bei der Bildung des geschmolzenen **22**, 244.
Silberchlorid, Änderung der freien Energie bei der Bildung des geschmolzenen **22**, 244.
Silberkeim oder Subhaloïdtheorie **22**, 310 R.; **23**, 392 R.
Silbernitrat, über das ammoniakalische **22**, 167 R.
Silbersuperoxyd, über das sogenannte elektrolytische **24**, 305.
Silicium Darstellung von graphitartigem **22**, 166 R.
— Darstellung von amorphem **23**, 32.
Siliciumchlorid, Darstellung von **23**, 40.
Siliciumsulfid, Darstellung v. **23**, 39.
Silikate, siehe auch Salzsilikate.
Silikatgesteine, praktische Anleitung zur Analyse derselben, von F. W. Clarke und W. F. Hillebrand **22**, 392 B.
Skolecith **24**, 139.
Spektra, phosphoreszierende, photographische Untersuchungen derselben und über Victorium, ein neues, mit Yttrium vorkommendes Element **22**, 310 R.
Stereochemiche Forschungen **22**, 473 B.
Stickoxyd, über die gasanalytische Bestimmung desselben **22**, 168 R.
Stickstoff, Atomgewicht **23**, 230 R.
Stickstoffquecksilberverbindungen, zur Kenntnis der **23**, 126.
Strahlende Substanz **23**, 90 R.
Stromausbeute, elektrolytische bei geschmolzenen Salzen **23**, 255.
Strontium, Trennung von Baryum und Calcium **22**, 161.
Strontiumphosphid, Darstellung und Eigenschaften **23**, 231 R.
Subhaloïd- oder Silberkeimtheorie **22**, 310 R.; **23**, 391 R.
Sulfazotierte Kaliumsalze **23**, 466 R.
Sulfite und Nitrite, Reaktion zwischen diesen **42**, 149 R.
Sulfoantimonite **23**, 230 R.
Sulfosilikate, Darstellung von **23**, 40.
Sulfoxyarsensäuren **22**, 309 R.
Superoxyde **23**, 465 R.

T.

Thallinitrate **24**, 360.
Thallium, Beiträge zur Kenntnis d. dreiwertigen **24**, 321.
— die Bestimmung als Chromat **22**, 380.
— Bestimmung als saures u. als neutrales Sulfat **23**, 155.
— Persulfat **23**, 465 R.
Thalliumbromid **24**, 353.
Thalliumbromidbromür **24**, 353.
Thalliumchloridäthylaminverbindungen **24**, 350.
Thalliumchloridchlorür **24**, 350.
Thalliumchlorobromide **24**, 355.
Thalliumoxyd **24**, 364.
Thalliumtrichlorid und eines Verbindungen **24**, 335.
Tellur, reines **23**, 465 R.
— Volumgewicht und elektrischer Widerstand **23**, 465 R.
Temperaturen, Messung tiefer **23**, 463 R.
— konstante, Methoden zur Erzielung derselben, von 100—700° **22**, 472 R.
Tetrachlormethan, Darstellung **23**, 92 R.

Tetramethylammoniumchlorid, Einwirkung auf Thalliumchlorid **24**, 349.
Thermometer aus Quarz für hohe Temperaturen **24**, 150 R.
Thermostat, elektrischer **24**, 151 R.
Thiosulfate, mikrochemischer Nachweis **24**, 150 R.
Thoriumverbindungen u. Radioaktivität **23**, 467 R.
Thorverbindungen u. Radioaktivität **23**, 319 R.
Titan, Verbreitung **23**, 319 R.
Titration, Elektrometrische — der Halogene mit Kaliumpermanganat **24**, 236
Trennung, Quantitative — von Chlor, Brom und Jod mittels Kaliumpermanganat **24**, 231.
Triäthylamin, Einwirk. auf Thalliumchlorid **24**, 349.
Triäthylendiaminchrom, hexacyanochromisaures **24**, 295.
Triäthylendiaminchromibichromat **24**, 297.
Triäthylendiaminchromibromid **24**, 291.
Triäthylendiaminchromichlorid **24**, 286.
Triäthylendiaminchromichlorokobaltit **24**, 290.
Triäthylendiaminchromijodid **24**, 293.
Triäthylendiaminchrominitrat **24**, 296.
Triäthylendiaminchromirhodanid **24**, 294.
Triäthylendiaminchromisulfat **24**, 297.
Trichlorotripyridinchrom **24**, 282.
Trimetaphosphate **24**, 386.
Tripropylendiaminchromijodid **24**, 298.

U.

Überchlorsäure, Darstellung und Eigenschaften der wasserfreien **24**, 148 R.
Übermolybdänsäure **24**, 115.
Überuran-, Übermolybdän- u. Überwolframsäuren und entsprechende Säuren **24**, 108.
Überwolframsäure **24**, 112.
Umwandlungselement, neues **23**, 318 R.
Umwandlungstemperaturen, neue Bestimmungsmethode **23**, 228 R.
— Bestimmung **23**, 228 R.
Unterbrecher für Leitfähigkeitsbestimmung **23**, 464 R.
Unterschweflige (hydroschweflige) Säure **22**, 389 R.
Uran, Darstellung **23**, 232 R.
— siehe auch Überuransäure.
Uranylsalze, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet **22**, 167 R.

V.

Vanad, Vorkommen in Pflanzen **23**, 319 R.
Victorium, ein neues, mit Yttrium vorkommendes Element und photographische Untersuchungen phosphoreszierender Spektra **22**, 310 R.
Verbindungen, chemische, in nichtwässerigen Lösungen **23**, 89 R.
Verdünnungsgesetz **23**, 229 R.
Verseifung in organischen Lösungsmitteln **24**, 148 R.

W.

Wärmetönung bei der Bildung geschmolzener Halogenverbindungen **22**, 249.
Wärmetönungen beim Verdünnen einiger Salzlösungen **22**, 308 R.
Wagner-Reaktiv zur Bestimmung des löslichen Anhydrids in den Thomasschlacken **23**, 320 R.
Wasser, über das Erstarren des **24**, 148 R.
Wasserfarbe, blaue, über den einheitlichen Ursprung derselben **22**, 165 R.

Wasserstoff, Atomgewicht desselben **23**, 463 R.
— Einwirkung von Chromsäure auf denselben **22**, 167 R.
— über das Erstarren desselben **22**, 309 R.
— Verhalten eines Gemenges von — und Benzoldampf zu Platin und Palladiumschwarz **24**, 191.
Wasserstoffokklusion durch Kobalt und andere Metalle **23**, 232 R.
Wasserstoffspektrum, Einfluſs des Druckes auf die Wellenlänge der Linien desselben **22**, 165 R.
Wasserstoffsuperoxyd, Darstellung **23**, 231 R.
— Wirkung auf Baryt **24**, 149 R.
— Dielektrizitätskonstante desselben **24**, 148 R.
Widerstandsmaterial, Demonstration eines neuen, von W. C. Heräus **22**, 168 R.
Wismut, Legierung mit Natrium **23**, 455.
Wismutchlorid, Elektrolyse **23**, 255.
Wismutoxydul und Wismutsulfür **23**, 231 R.
Wismutsalze, krystallisierte **23**, 466 R.
Wismutsulfate **23**, 231 R.
Wolfram **23**, 93 R.
— Kenntnis **23**, 232 R.
— Oxydationswärme **23**, 93 R.
— siehe auch Überwolframsäure.
Wolframchlorobromide, zwei **22**, 390 R.

Y.

Yttria, Darstellung reiner, u. Trennung der Gadoliniterden **23**, 392 R.
Yttrium, spez. Gew. **23**, 232 R.

Z.

Zeitalter der Verbrennung, wann endet es? Von Clemens Winkler **24**, 320 B.
Zeitschrift, physikal., von E. Riecke u. H. Th. Simon **22**, 390 B.
Zeise's Platosemiäthylensalze **24**, 160.
Zink, Ammoniumdoppelphosphate **22**, 207.
— Legierungen mit Platin u. Palladium **23**, 93 R.
— Verbindungswärmen mit Kupfer **23**, 93 R.
Zinkchlorid, Elektrolyse von geschmolzenem **23**, 255.
Zinkschwamm, Natur **23**, 231 R.
Zinn, physikalisch-chemische Studien **23**, 319 R.
Zinnchloridlösungen, Eigenschaften, Leitfähigkeit und Gleichgewichtszustand **23**, 1.
— Leitfähigkeit von **23**, 2.
— über wässerige **23**, 1.
Zinnchlorojodid **22**, 166 R.
Zinnchlorür, Elektrolyse **23**, 255.
Zinnoxyd, kolloïdales, Absorption von HCl u. KCl **23**, 111.
Zeolithe, Studien über dieselben **22**, 389 R.
Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte **22**, 388 R.
Zirkonium, spez. Gew. **23**, 232 R.
Zustand, fester, die Grenzen desselben. III. **22**, 164 R.
Zustandsänderungen von Eisen u. Stahl **22**, 167 R.
Zustandsgleichung, Theorie und Aufstellung einer **22**, 471 R.

Autorenregister.

R = Referat, B = Bücherbesprechung.

A.

Abegg, R., Silberkeim- oder Subhaloïdtheorie **23**, 292 R.

— und Bose, E., Einfluſs gleichioniger Zusätze auf die E.M.K. von Konzentrationsketten und auf die Diffusionsgeschwindigkeit, Neutralsalzwirkungen **23**, 230 R.

— und Herz, W., Die analytische Trennung und Erkennung der Säuren **23**, 236.

— und Immerwahr, Clara, elektrochemisches Verhalten von Fluor und Fluorsilber **23**, 468 R.

— und Seitz, W., Das dielektrische Verhalten einer krystallinischen Flüssigkeit **22**, 164 R.

d'Achiardi, G. Kupferzinkallophan **23**, 392 R.

Adie, R. H., Wismutsulfate **23**, 231 R.

Ahrens, Felix B., Die Entwickelung der Chemie im 19. Jahrhundert **24**, 320 B.

Akunoff, J., s. Lunge, G.

Alvisi, U., Neue Explosivstoffe. IV. **23**, 319 R.

— Untersuchungen über neue Explosivstoffe. III. **22**, 389 R.

— s. Giorgis, G.

Anderlini, F., s. Nasini, R.

Antony, U., und Lucchesi, A., Beitrag zur Kenntnis des Rutheniums und seiner Verbindungen: II. Über das Kalium-Ruthenchlorid **22**, 390 R.

Arendt, R., Grundzüge der Chemie und Mineralogie. 7. Aufl. **22**, 391 B.

Arndt, Kurt, Grundbegriffe der allgemeinen physikal. Chemie **24**, 318 B.

— s. Knorre, G. von

Arrhenius, S., Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz **23**, 230 R.

Arth, G., Auflösung einer Eisenanode in Natriumacetat und Essigsäurelösung **22**, 167 R.

Ashworth, F., s. French, W.

Atkinson, G. A. S., s. Perman, E. P.

Austin, Martha, Die Ammoniumdoppelphosphate von Beryllium, Zink und Cadmium in analytischer Beziehung **22**, 207.

— Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumarseniats der Analyse **23**, 146.

— Konstitution des Ammoniummagnesiumarseniats **23**, 466 R.

— s. Gooch, F. A.

Avery, S., u. Dales, B., Der Kohlenstoffgehalt des elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens **22**, 310 R.

B.

Backerville, Ch., Verbreitung von Titan **23**, 319 R.

Baker, H. B., Dampfdichte von getrocknetem Quecksilber und Merkurochlorid **24**, 149 R.
Baker, P. J., Verbindungswärmen von Kupfer und Zink **23**, 93 R.
Bancroft, W. D., Physikalische und technische Chemie **23**, 317 R.
— Hydrate in Lösung **23**, 228 R.
— Verdünnungsgesetz **23**, 229 R.
Barfield, C. E., s. Whitlock, T. C.
Barnes, H. T., Umwandlung im Clarkelement **23**, 464 R.
Barnett, E. A., s. Smith, E. F.
Baugé, G., Einige Doppelkarbonate des Chromoxyduls **24**, 150 R.
Baumhauer, M., Darstellung der 32 möglichen Krystallklassen **22**, 473 B.
Baxter, G. P., Wasserstoffocclusion durch metallisches Kobalt und andere Metalle **23**, 232 R.
— s. Theodore William Richards.
Bayley, Th., Atomgewichte und physikalische Eigenschaften der Elemente **23**, 229 R.
Bazlen, A., s. Bernthsen, A.,
Beadle, A., Anwendung von Eisen als aktives Element in Primärelementen **22**, 168 R.
Behrens, H., Anleitung zur mikrochemischen Analyse **22**, 473 B.
— mikrochemische Technik **24**, 319 B.
Bemmelen, J. M. van, Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren. Unter Mitwirkung v. C. Hoitsema u. E. A. Kobbie. **22**, 313.
— Die Absorption. 5. Abhandlung. Die Absorption von HCl und KCl aus wässeriger Lösung durch kolloïdales Zinnoxyd. Unter Mitwirkung von Dr. E. A. Klobbie **23**, 111.
— Die Absorption. 6. Abhandlung. Die Absorption von Stoffen aus Lösungen **23**, 321.
Benedicks, C., Beiträge zur Kenntnis des Gadoliniums **22**, 393.
Bersch, W., Die moderne Chemie, eine Schilderung der chemischen Grofsindustrie **24**, 316 B.
Berthelot, D., Assoziation der Moleküle **23**, 463 R.
— Minimalvolum der Flüssigkeiten **24**, 148 R.
— Explosion des Kaliumchlorats **23**, 230 R.
— und Delépine, Über das ammoniakalische Silbernitrat **22**, 167 R.
— und Le Chatelier, Über die Schnelligkeit der Explosion von Acetylen **22**, 166 R.
Bernthsen, A. u. Bazlen, A., Hydroschweflige Säure, **23**, 319 R.
Best, Hans, s. Richard Jos. Meyer.
Bigelow, S. L., Beckmann'scher Siedeapparat **23**, 94 R.
Biltz, H., Farbwechsel belichteter Substanzen **23**, 230 R.
Binz, A., und Hagenbach, A., Reduzierende Wirkung elektrolytisch abgeschiedener Metalle **23**, 90 R.
Biron, E., Zur Frage über die Hydrate der Schwefelsäure **22**, 166 R.
Bijlert, A., Wirkung sehr verdünnter Salpetersäure **23**, 230 R.
Bleier, O. und Kohn, L., Dampfdichte des Schwefels **23**, 319 R.
— — Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck **23**, 317 R.
— — Überein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck **22**, 308 R.
Bodenstein, M., Gasreaktionen in der chemischen Kinetik: IV. Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff **22**, 165 R.
— Gasreaktionen in der chemischen Kinetik: V. Allmähliche Vereinigung von Knallgas **22**, 309 R.
— Methoden zur Erzielung konstanter Temperaturen v. 100—700° **22**, 472 R.
Böhm, R., s. Muthmann, W.
Bois, H. du und Liebknecht, O., Molekulare Susceptibilität der Salze seltener Erden **23**, 232 R.

Bordas, F., Über das Erstarren von Wasser **24**, 148 R.
Bornträger, H., rasche Lösung von Eisenoxyd in Salzsäure **23**, 392 R.
Bose, E., Beitrag zur Diffusionstheorie **22**, 308 R.
— Praktische Form von Normalelementen und Normalelektroden **24**, 151 R.
— Präzisionsthermostaten **23**, 93 R.
— s. Abegg, R.
Boudouard, O., Chemisches Gleichgewicht **23**, 467 R.
Bräuer, P., Aufgaben aus der Chemie und physikalischen Chemie **24**, 317 B.
Bräunlich, F., s. Werner, A.
Bredig, G., Kolloïdales Cadmium **23**, 468 R.
— und Coehn, A., Kolloïdale Lösungen **23**, 463 R.
— und Müller von Berneck, R., Anorganische Fermente **23**, 391 R.
Breukeleveen, M. van, und Horst, A. ter, Kohlenoxyd und Eisen **23**, 466 R.
Brizard, L., Über ein komplexes Kalium-Rutheniumnitrit **22**, 167 R.
Brochet, A., Elektrolytische Bildung von Kaliumchlorat **24**, 148 R.
— Elektrolyse von Chlorkalium **23**, 465 R.
Browning, Philip E., Die titrimetrische Bestimmung des Cers **22**, 297.
— und Hutchins, George P., Die Bestimmung des Thalliums als Chromat **22**, 380.
— Die Bestimmung des Thalliums als saures und als neutrales Sulfat **23**, 155.
Brühl, J. W., Die Rolle der Medien im Lösungsvorgang **22**, 471 R.
Brunck, Otto, Chemische Untersuchung der Grubenwetter **24**, 320 R.
Bruner, L., Hydrolyse **23**, 464 R.
Bruni, G., Feste Lösungen und isomorphe Mischungen **23**, 89 R.
— und Gorni, F., Physikalisches Gleichgewicht bei isomorphen Gemischen **23**, 89 R.
— Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten **23**, 464 R.
— Racemische Verbindungen **23**, 463 R.
Bryant, E. G., Einwirkung von metallischem Magnesium auf Wasesr **23**, 92 R.

C.

Cajola, A. und Cappelini, A., Verseifung in organisch. Lösungsmitteln **24**, 148 R.
Calvert, H. T., Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds **24**, 148 R.
Cappelini, A., s. Cajola, A.,
Casali, A., Reaktiv Wagner zur Bestimmung des löslichen Anhydrids in den Thomasschlacken **23**, 320 R.
Caspari, W. A., Über elektrolytische Gasentwickelung **22**, 471 R.
Caubet, F., Verflüssigung von Gasgemischen **24**, 314 R.
— Verflüssigung von Gasgemischen von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd **24**, 314 R.
Caven, R. M., Reaktion zwischen Kupfersulfatlösung und Magnesium, Zink und Eisen **23**, 231 R.
Le Roy W. Mac Cay, Über die Sulfoxyarsensäuren **22**, 309 R.
Centnerszwer, M., Über Schmelzpunkte von Gemengen optischer Antipoden **22**, 308 R.
Chambers, V. J., s. Jones, H. C.
Chapman, D. L., u. Lidbury, F. A., Nichtexistenz des Phosphorsuboxyds **23**, 91 R.
Le Chatelier, H., Über Zustandsänderungen von Eisen und Stahl **22**, 167 R.
— Die Ausdehnung von Eisen und Stahl bei hohen Temperaturen **22**, 167 R.
— s. Berthelot und Le Chatelier.
— Phasenregel bei Legierungen und Gesteinen **23**, 317 R.

Christensen, Odin T., Untersuchungen über Manganverbindungen **24**, 203.
Clark, M. E., s. Kastle, J. H.
Clarke, F. W., u. George Steiger, Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Natrolith, Skolecit, Prehnit und Pektolith **24**, 139.
— — Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Analcim und Leucit **23**, 135.
— Atomgewichte. Resultate von 1899 **23**, 463 R.
— und W. F. Hillebrand, Praktische Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine **22**, 392 R.
Coehn, A., s. Bredig, G.
Cohen, E., J. H. van't Hoff **23**, 95 R.
— Umwandlungstemperaturen und Daniell'sche Kette **23**, 228 R.
— Umwandlungselement **23**, 318 R.
— und C. von Eijk, Physikalisch-chemische Studien am Zinn **23**, 319 R.
Cojazzi, F., Stärke einiger Oxysulfonsäuren **24**, 149 R.
Collins, E., s. Richards, Th. W.
Colombeo, L., Gips- und Anhydritlagerstätten in der Umgebung von Dulx **23**, 392 R.
Colson, A., Gegenseitiger Ersatz der Metalle **23**. 230 R.
Cormack, W., s. Walker, J.
Crookes, W., Photographische Untersuchungen phosphoreszierender Spektra und über Victorium, ein neues, mit Yttrium vorkommendes Element **22**, 310 R.
Crotogino, F., s. Küster, F. W.
— Studien über Oxydationspotentiale **24**, 225.

D.

Dales, B., s. S. Avery und B. Dales **22**, 310 R.
Daneel, H., Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft **23**, 230 R.
Dawson, H. M., s. Smithells, A.
— und Williams, P., Die Beurteilung der Sättigung von Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit **22**, 308 R.
— — Die oberhalb 0° beständigen Hydrate des Manganchlorids **23**, 232 R.
— — Bestimmung von Umwandlungstemperaturen **23**, 228 R.
Dean, G., Atomgewicht des Stickstoffs **23**, 230 R.
Debierne, A., Neue strahlende Substanz **23**, 90 R.
Defacqz, E., Über zwei Wolframchlorobromide **22**, 390 R.
Delacroix, A. E., Antimonsäure und Antimoniate **23**, 231 R.
Delépine, s. Berthelot.
— und Hollopeau, Oxydationswärme des Wolframs **23**, 93 R.
Demarçay, E., Vanad, Molybdän und Chrom in Pflanzen **23**, 319 R.
Desborough, s. Hodgkinson.
Dewar, J., Über das Erstarren von Wasserstoff **22**, 309 R.
Dietz, R, s. Dittenberger, W.
Dittenberger, W., und Dietz, R., Über das elektrolytische Verhalten des Platin- und Zinnchlorids **22**, 167 R.
Dittrich, K., Die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet **22**, 167 R.
Divers, E., Löslichkeit eines Alkalinitrit- u. -nitratgemisches **23**, 467 R.
— Farbe der Alkalinitrite **23**, 466 R.
— und Haga, T., Kaliumnitritoohydroximidosulfat und die Nichtexistenz der Dihydroxylaminderivate **23**, 466 R.
— — Reaktion zwischen Sulfiten und Nitriten **24**, 149 R.
— — Sulfazotierte Kaliumsalze **23**, 466 R.
— und Ogawa, M., Erhitzungsprodukte von Ammoniumsulfit, -thiosulfat und -trithionat **23**, 466.
— — Ammoniumamidosulfit **23**, 466 R.
Donnan, F. G., Natur der Seifenlösungen **23**, 228 R.
Duane, W., und Lory, Ch. A., elektrischer Thermostat **24**, 151 R.

Duboin und Gauthier, Über die reduzierenden Eigenschaften des Bors und Aluminiums **22**, 167 R.
Dufour, A., Quarzthermometer für hohe Temperaturen **24**, 150 R.
Dugan, Cl., s. Smith, E. A.
Duhem, P., Zur Frage der falschen Gleichgewichte **22**, 309 R.
— Dissoziationsdruck von Sainte-Claire Deville **22**, 309 R.
Dumington, T. P., und Hoggard, T., Wärmetönungen beim Verdünnen einiger Salzlösungen **22**, 308 R.

E.

Eckardt, M., und Graefe, E., Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des Cäsiums **23**, 378.
— s. Graefe, E.
Edgerly, D. W., s. Norris, J. F.
Eidmann, W., chemische Verbindungen in nichtwässerigen Lösungen **23**, 89 R.
Eiyk, C. von, s. Cohen, E.
Elsner, F., Die Praxis des Chemikers. 7. Aufl. **22**, 473 B.
Engel, B., Wasserfreies Magnesiumkarbonat **23**, 93 R.
Engel, R., Über Kupferhypophosphit und seine Zersetzung durch gefälltes Palladium **22**, 390 R.
Englisch, E., Theorie des latenten Bildes **23**, 468 R.
Eraveri, G., Ersatz des Phosphors in der Zündholzfabrikation durch Persulfocyansäure **22**, 389 R.
Estreicher, T., Löslichkeit von Argon und Helium in Wasser **23**, 230 R.
Euler, H., Löslichkeit von Äthylacetat **23**, 317 R.
— Katalyse durch Neutralsalze **23**, 464 R.
— Dissoziationsgleichgewicht starker Elektrolyte **22**, 309 R.
Ewan, Ph., Osmotischer Druck konzentrierter Lösungen **23**, 228 R.
Eyk, C. van, Mischkrystalle von Kalium- und Thalliumnitrat **23**, 228 R.

F.

Fay, H., s. Norris, J. F.
Fernberger, H. M., Elektrolyse von Metallphosphatlösungen **23**, 93 R.
Ferretto, L., Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen **24**, 314 R.
Fessel, F., Über jodometrische Säurebestimmung **23**, 67.
Fleck, H., s. Smith, E. F.
Fleming, J. A., elektrischer Widerstand von Elektrolytnickel **24**, 150 R.
Foerster, F., Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn Wohlwill **23**, 91 R.
— Zur Theorie der elektrolytischen Bildung von Hypochlorit und Chlorat **22**, 1.
— und Günther, O., Natur des Zinkschwammes **23**, 231 R.
— und Jorre, F., Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma **23**, 158.
Forcrand, de, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Baryt **24**, 149 R.
— Natriumdihydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd **23**, 231 R.
— Baryumsuperoxydhydrate **24**, 149 R.
Forest, B. de, s. Gooch, F. A.
Foster, A. R., und Smith, C. F., Die Persulfate des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums **22**, 472 R.
Francke, K., Demonstrationsdestillatoren von Salpetersäure nach dem System Valentiner (Vakuumverfahren) **22**, 166 R.
Franco, P., Die Salzsublimation der letzten Vesuveruption **22**, 389 R.
François, M., Dimerkurammoniumjodid **23**, 468 R.
— Dissoziation von Ammonium- und Kaliumquecksilberjodid **23**, 231 R.
— Dissoziation von Diammoniakquecksilberjodid **22**, 166 R.
— Merkurdiammoniumjodid und Ammoniak **23**, 468 R.

French, W., und Ashworth, F., Löslichkeit der Gase im Wasser **23**, 464 R.
Friedel, G., Neue Studien über die Zeolithe **22**, 389 R.
Friedheim, C., und Samelson, M., Über Permanganmolybdate **24**, 65.

G.

Garrard, Ch. C., Über die Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte **22**, 388 R.
Gautier, A., Röhrenofen für feste, beliebig zu regulierende Temperaturen **24**, 151 R.
Gautier, H., Atomgewicht des Bors **23**, 93 R.
Gauthier, s. Duboin.
Gawalowski, A., Korrosion der technisch wichtigsten Metalle **23**, 392 R.
Geiger, M., Schnelligkeit des Angriffes der Säuren in organischen Lösungsmitteln **24**, 314 R.
Gernez, D., Umwandlungstemperatur des Merkurijodids **23**, 231 R.
Giorgis, G., und Alvisi, U., Natürliche und künstliche Puzzolane **24**, 150 R.
Giustiniani, E., s. Matteucci, R. V.
Göckel, H., Bericht über neue Apperate der Firma Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau **22**, 168 R.
Goldschmidt, H., Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen System **23**, 317 R.
Gooch, F. A., und Forest, B. de, Die Einwirkung von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers **22**, 235.
— und Austin, M., Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse **22**, 163.
— und Morley, F. H., Die Bestimmung des Goldes nach der jodometrischen Methode **22**, 200.
Goodwin, H. M., und Kay Thompson jun., M. de, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit von flüssigem Ammoniak **23**, 229 R.
Gorni, F., s. Bruni, G.
Graefe, E., s. Eckardt, M.
— und Eckardt, M., Über die Darstellung von Cäsium aus seinem Karbonate **22**, 158.
Grassini, R., Amylxanthogensaures Natrium in der qualitativen Analyse **24**, 151 R.
Gregor, J. G. Mac, Ionisation komplexer Lösungen **23**, 318 R.
Gröger, M., Über Kupferkarbonat **24**, 127.
Grützner, B., Doppelverbindung von Silberfluorid mit Fluorammonium **23**, 468 R.
Günther, O., s. Förster, F.
Guichard, M., Krystallisiertes Molybdänsulfid **23**, 392 R.
— Molybdänbisulfid **23**, 232 R.
— Molybdändioxyd **23**, 93 R.
Guldberg, C. M., Volum der Moleküle **23**, 463 R.
Gwosdarew, N. J., s. Kurnakow, N. S.

H.

Haasy, von s. Walther Hempel.
Haber, F., Elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten **23**, 464 R.
Haga, T., s. Divers, E.
Hagenbach, A., s. Binz, A.
Hall, Cl., s. Smith, E. F.
Hallopeau, L. A., Eigenschaften der Parawolframate **23**, 232 R.
— s. Delépine.
Hantzsch, A., Jodstickstoff **23**, 466 R.
— und Sebald, F., Zustand wässeriger Ammoniak- und Aminlösungen **23**, 91 R.
Hardin, W. L., Derivate und Atomgewicht des Palladiums **23**, 93 R.
— The Rise and Development of the Liquefation of Gases **22**, 392 B.
— s. Smith, E. F.
Hartley, W. N., Wasserhaltige Kobaltoxyde von grüner und hellgelber Farbe **23**, 93 R.
Harz, K. E., Lehrbuch der anorga-

nischen Chemie und Mineralogie für Mittelschulen **22**, 474 B.; **24**, 316 B.
Haudy, J. O., Volumetrische Bestimmung des Magnesiums **24**, 151 R.
Hauser, O., s. Vanino, L.
Haywood, J. K., Einige Siedepunktskurven **23**, 89 R.
Heimrod, G. W., s. Richards, Th. W.
Helfenstein A., Über die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze **23**, 255.
Hempel, W., Gasanalytische Methoden **23**, 96 B.
— und von Haasy, Über die Darstellung von amorphem Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und von Sulfosilikaten **23**, 32.
Heräus, W. C., Demonstration eines neuen Widerstandsmateriales **22**, 168 R.
Herz, W. Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden **24**, 123.
— Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd und Ammoniak **23**, 222.
— Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Mangansalzen und Ammoniak **22**, 279.
— Über die Molekulargröfse der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande **22**, 392 B.
— s. Abegg, R.
van Heteren, W. J., Notizen über NOCl und seine Verbindungen **22**, 277.
Heyne, Diccionario de Electrotècnica y Quimica. III. español-aleman-inglès **22**, 391 B.
Hillebrand, W. F., s. Clarke, F. W.
Hirsch, R. Freiherr von, Dichtebestimmung von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten **22**, 471 R.
Hissink, D. J., Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat **24**, 315 R.
Hittorf, W., Elektromotorisches Verhalten des Chroms **23**, 232 R.
Hodgkinson, Waring und Desborough, Legierungen von Platin und Palladium mit Zink, Cadmium und Magnesium **23**, 93 R.
Hoff, J. H., van't **23**, 95 R.
— und Meyerhoffer, W. Gleichgewichtslehre und Bildung ozeanischer Salzablagerungen (Stafsfurt). II. Gleichgewichte bei Karnallit **23**, 90 R.
Hofmann, K. A., und Marburg, E. C. Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen **23**, 126.
Hoggard, F., s. Dunnington, T. P.
Hoitsema, C., s. van Bemmelen, J. M.
Horst, A. ter, s. Breukeleven, M. van.
Howe, J. L., Stellung der neuen Bestandteile der Atmosphäre im periodischen System der Elemente **22**, 166 R.
Hugot, C., Jodstickstoff **23**, 466 R.
— Einwirkung Kaliumammonium auf Arsen **23**, 92 R.
— Einwirkung von Natriumammonium und von Kaliumammonium auf Selen **22**, 166 R.
Hutchins, G. P., s. Browning. P. E.
Huysse, A. C., mikronischer Nachweis des Kaliums, Rubidiums, Indiums und von Thiosulfaten **24**, 150 R.
Hyde, F. S., Darstellung von graphitartigem Silicium **22**, 166 R.

I.

Jaboin, A., Strontium- und Baryumphosphid, Darstellung und Eigenschaften **23**, 231 R.
Jakowkin, A. A., Über die Hydrolyse des Chlors **22**, 309 R.
Immerwahr, C., Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge **24**, 269.

Immerwahr s. Abegg, R.
Jörgensen, G., Einige jodometrische Messungen **24**, 183.
— S. M., zur Konstitution der Platinbasen **24**, 153.
Jones, H. C., Elektrolytische Dissoziation in Methyl- und Äthylalkohol **23**, 318 R.
— und Chambers, V. J., Anomale Gefrierpunktserniedrigungen bei Alkalichloriden und -bromiden **23**, 467 R.
— und Knight, N., Beitrag zur Kenntnis der wässerigen Lösungen von Doppelsalzen **22**, 165 R.
Jones, W. A., Kenntnis des Dikarbonylkupferchlorürs **23**, 92 R.
Jorissen, W. P., und Reicher L. T., Einfluſs von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen **23**, 229 R.
Jorre, F., s. Foerster, F.
Itzig, H., s. Rosenheim, A.
Jouniaux, Die umkehrbare Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Silber **23**, 231 R.

K.

Kahlbaum, G. W. A., Notiz über den Schmelzpunkt des Lithiums **23**, 220.
— und Thon, E., Justus von Liebig und Christian Friedrich Schönbein. Briefwechsel 1853—1868 **22**, 474 R.
Kahlenberg, L., Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wässerigen Lösungen ihrer Salze **22**, 308 R.
— Geschmack saurer Salze und Dissoziationsgrad **23**, 464 R.
— Metallisches Lithium **23**, 467 R.
Kanonnikow, J. J., Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Zusammensetzung und Bau **22**, 388 R.
Kassner, G., Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien III. Eine neue höhere Oxydationsstufe des Bleies **22**, 167 R.
Kastle, J. H., und Clark, M. E. Einfluſs verschiedener Lösungsmittel auf die Umwandlung des Quecksilberjodids **23** 231 R.
Kay Thompson jun, M., de, s. Goodwin, H. M.
Kehrmann, F., Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. VIII. Abhandlung. Über Arsenduodeciwolframsäure, Arsenluteowolframsäure und ihre Spaltungsprodukte **22**, 285.
Kenzie, Mc. A., s. Marckwald, W.
Kipanidze, S., Lord, s. Melikoff, P.
Klien, R., s. Werner, A.
Klinger, H. V., v. Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie X. Aufl. neu bearbeitet von **22**, 311 R.
Knight, N., s. Jones, H. C. und Knight N. **22**, 165 R.
Knorre, G. von, Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate **24**, 369.
— und Arndt, K., Oxydation des Hydroxylamins **23**, 319 R.
— und Arndt, K., Über die gasanalytische Bestimmung des Stickoxyds **22**, 168 R.
Kob, Ch. & Co., Verbesserter Soxhletscher Rückfluſskühler aus Glas **22**, 310 R.
Kobbie, E. A., s. van Bemmelen, J. M.
Köppen, O., s. Weinland, R. F.
Kohlrausch, F., und Maltby, M. E. Das elektrische Leitvermögen von Alkalichloriden und -nitraten **22**, 165 R.
Kohn, L., s. Bleier O.
Kowalevsky, von W., über wässrige Zinnchloridlösung **23**, 1.
Krügel, C., s. Ladenburg A.
Kurnakow, N. S., Über die Äthylenverbindungen des Nickels **22**, 466.
— über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle **23**, 439.
— und Gwosdarew, N. J., über die Äthylendiaminverbinduugen des Palladiums **22**, 384.
Küster, F. W., Über die Trennung von Baryum, Strontium und Cal-

cium durch gemischte Karbonat- und Sulfatlösungen wechselnder Zusammensetzung **22**, 161.

Küster, F.W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker **24**, 151 B.

— und Crotogino, F., Über das Potential der Jodelektrode **23**, 87.

— und Thiel, A., Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. III **22**, 424.

— und Thiel, A., Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze **23**, 25.

L.

Laar, J. J. van, Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle **23**, 228 R.

Ladenburg A., und Krügel, C., Messung tiefer Temperaturen **23**, 463 R.

Lang, W. R., und Rigaut, A., Dissoziation von Hexammoniakcadmiumchlorid **22**, 166 R.

Lassar-Cohn, Chemie im täglichen Leben **23**, 95 B.

Lebeau, P., Darstellung von Alkaliarseniden und -antimoniden und von Alkalimetalllegierungen **23**, 467 R.

— Darstellung und Eigenschaften des Calciumarsenids **22**, 166 R.

Lehfeldt, R. A., Bemerkungen über den Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Substanzen **22**, 164 R.

— Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes **23**, 464 R.

Leidié, E., Rhodiumcyanide **23**, 392 R.

— Über das Reinigen des Iridiums **22**, 167 R.

— Wasserfreies Rhodiumsesquichlorid und Iridiumsesquichlorid **23**, 231 R.

Lemoine, G., Einwirkung von Magnesium und Aluminium auf ihre Salzlösungen **22**, 390 R.

— Wirkung von Magnesium auf seine Salzlösungen **22**, 166 R.

Lenher V., und Loos, H. A., Zersetzung von Nickelkarbonyl in Lösung **24**, 150 R.

Lenher, V., und Morgan, J. R. L., Volumgewicht und elektrischer Widerstand des metallischen Tellurs **23**, 465 R.

Lenormand, C., Über ein Zinnchlorojodid **22**, 166 R.

Lenz, W., Ein billiger Korkbohrerschärfer **22**, 310 R.

Leteur, F., Mitreifsen von Chlorsilber durch Merkurochloramid **23**, 468 R.

Ley, H., Hydrolyse in Salzlösungen **23**, 90 R.

Lidbury, F. A., s. Chapman, D. L.

Liebknecht, O., s. Bois, H. du.

Lincoln, A. T., Elektrische Leitfähigkeit von nichtwässerigen Lösungen **23**, 90 R.

Linebarger, C. E., Oberflächenspannungen und molekulare Masse von Schwefelsäurelösungen **23**, 465 R.

Löb, W., Leitfaden der praktischen Elektrochemie **22**, 475 B.

Lohse, O., Über Asbestfilter **22**, 168 R.

Long, J. C., Löslichkeit von Bleisulfat in Ammoniumacetat **22**, 310 R.

Loomis, E. H., Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten **24**, 314 R.

Loos, H. A., s. Lenher, V.

Lorenz, Richard, Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle **22**, 241.

— Über die Elektrolyse geschmolzener Salze **23**, 97.

— Zur Elektrolyse geschmolzener Salze **24**, 222.

— und Wehrlin, H., Kochsalzzerlegung **23**, 467 R.

Lorscheid, J., Lehrbuch der anorganischen Chemie **24**, 317 B.

Lory, Ch. A., s. Duane, W.

Lucchesi, A., s. Antony, U.

Lunge, G., Schwefelsäureanhydrid **23**, 319 R.

— und Akunoff, J., Über das Verhalten eines Gemenges von Benzol-

dampf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz **24**, 191.
Luther, R., Die chemischen Vorgänge in der Photographie **22**, 474 R.
— Umkehrbare photochemische Prozesse **23**, 318 R.
— Latentes Bild und Eder'scher Versuch **23**, 392 R.

M.

Maltby, M. E., s. F. Kohlrausch.
Marburg, E. C., s. Hoffmann, K. A.
Marckwald, W., Über Phototropie **22**, 471 R.
— und Mc. Kenzie, A., Über eine prinzipiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die aktiven Bestandteile **22**, 388 R.
Maronneau, G., Darstellung von Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Chromphosphüren **24**, 150 R.
Marshall, H., Persulfate von Rubidium, Cäsium und Thallium **23**, 465 R.
Martin, G., Kohlenoxyd und Wasser, Kontaktwirkung **23**, 319 R.
Mascetti, E., Über Rhodanoxykobaltiake **24**, 188.
Masson, O., Über Ionengeschwindigkeiten **22**, 165 R.
— Isländischer Kalkspat als Urmafs für die Mafsanalyse **24**, 150 R.
Massoulier, P., Beziehungen der elektrolytischen Leitfähigkeit zur inneren Reibung in Salzlösungen **24**, 314 R.
Mathews, J. A., und L. L. Watters, Goldkarbid **24**, 149 R.
— Klassifikation der Karbide **22**, 166 R.
— s. Miller, E. H.
Matteucci, R. V., Jod und Brom unter den Fumarolenprodukten der Vesuveruption von 1895 **22**, 389 R.
— Über Natriumbikarbonat auf den Vesuvlaven von 1895 **22**, 389 R.
— und Giustiniani, E., Selen in den Fumarolenprodukten der Vesuveruption vom 3. Juli 1895 **22**, 389 R.
Mawrow, F., Einwirkung von Chlor auf eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge **23**, 233.
— Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze **24**, 263.
Melikoff, P., u. Lord Kipanidze, S., Fluorhyperborate **23**, 232 R.
Meyer, Richard Jos., Beiträge zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums **24**, 321.
— und Best, Hans, Über Chromylchlorid, Chlorchromsäure und Amidochromsäure **22**, 192.
— — Über Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid **22**, 169.
Meyer, St., Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente **22**, 308 R.
— Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen **23**, 228 R.
— Volumenometrische Bestimmung d. spezifischen Gewichtes v. Yttrium, Zirkonium und Erbium **23**, 232 R.
Meyer, V., s. Treadwell, F. W.
Meyerhoffer, W., u. Saunders, A. P., Reziproke Salzpaare. II. **23**, 318 R.
— s. van't Hoff, J. H.
Mercator, G., Silberkeim- oder Subhaloïdtheorie **22**, 310 R.
Michaelis, A., und Pitsch, N., niedere Oxyde des Phosphors **23**, 230 R.
Miller, E. H., und Mathews, J. A., Untersuchung der Kobalticyanide **24**, 150 R.
Minozzi, A., Über eine Modifikation des Sprengler'schen Pyknometers **22**, 168 R.
Miolati, A., Über Rhodanatokobaltiake **23**, 240.
— Zur Kenntnis des Platintetrachlorids **22**, 445.
Mixter, W. G., Explosionsprodukte des Acetylens **23**, 466 R.
Moissan, H., Einwirkung von Fluor und Fluorwasserstoff auf Glas **23**, 230 R.
— Darstellung und Eigenschaften eines Manganperfluorids **24**, 150 R.
— Flufssäure **23**, 465 R.

Moissan, H., Bildung von Ozon bei der Zersetzung von Wasser durch Fluor **22**, 471 R.
Montanari, G., Bestimmung des Prozentgehaltes an Kupfersulfat im Kupfersulfat und im Schwefelkupfer **23**, 320 R.
Morgan, J. L. R., Elektrolytische Abscheidung von Messing **23**, 468 R.
— Leitfähigkeitsbestimmungsmethode **23**, 464 R.
— Unterbrecher **23**, 464 R.
— s. Lenher V.,
Morello, A., Stärke einiger Säuren in Gemischen organischer Lösungsmittel und Wasser **24**, 148 R.
Morley, Frederik, H., s. Gooch, F. A.
— E. W., Atomgewicht des Wasserstoffes **23**, 463 R.
Mouraour, H., Einwirkung des Magnesiums auf Salzlösungen **23**, 392 R.
Mourelo, J. R., Wirkung von Mangan auf die Phosphoreszenz von Schwefelstrontium **23**, 231 R.
Mourlot, A., Untersuchungen über die Metallsulfide **22**, 165 R.
Müller, Erich, Experimentaluntersuchung über die Bildung von Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse von Alkalichloriden **22**, 33.
Müller, H., s. Werner, A.
Müller, Wolf, Änderung des Umwandlungspunktes von Ammoniumnitrat durch Kaliumnitrat **23**, 319 R.
Müller von Berneck, R., s. Bredig, G.
Mugdan, M., Studien am Bleiakkumulator **23**, 230 R.
Muthmann, W., und Böhm, R., Trennung der Gadoliniterden und Darstellung reiner Yttria **23**, 392 R.
— und Stützel, L., Beiträge zur Spektralanalyse von Neodym und Praseodym **22**, 471 R.
— — Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen der Ceritmetalle **23**, 232 R.

N.

Nabl, A., Über die unterschweflige (hydroschweflige) Säure **22**, 389 R.
Nasini, R., Optische Prüfung einiger Quarzplatten zur Kontrolle der Saccharimeter **24**, 151 R.
— Anderlini, F., u. Salvadori, R., Linien im ultravioletten Teile des Argonspektrums **24**, 149 R.
— und Salvatori, R., Analyse brennbarer Gase von Salsomaggiore **24**, 149 R.
Neubauer, H., Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse **22**, 162.
Norden, K., Über den Vorgang an der Aluminiumanode **22**, 310 R.
— Oberfläche v. Akkumulatorenplatten **23**, 464 R.
Norris, J. F., und Fay, H., Reduktion von Selendioxyd **23**, 465 R.
— — und Edgerly, D. W., Reines Tellur **23**, 465 R.
Norton jr., John T., Die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Natriumthiosulfat **24**, 411.

O.

Oddo, G., Fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke **23**, 89 R.
— und Serra, E., Einwirkung von Arsentrioxyd und Antimontrioxyd auf Schwefeichlorür **23**, 92 R.
— Molekulargewichte u. s. w. **23**, 91 R.
— — Polymerisation einiger anorgan. Chloranhydride. I und II **23**, 92 R.
Oettingen, H. von, Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren **24**, 315 R.
Ogawa, M., s. Divers, E.
Ouvrard, L., Borate der Magnesiumreihe **24**, 150 R.
— Metallborate **24**, 150 R.

P.

Palmaer, W., Ein Apparat für das Reinigen des Quecksilbers **22**, 168 R.

Palmaer, W., Einfacher Schutz f. eingeschmolzene Platindrähte **22**, 472 R.
Panaotović, J. P., Chemisches Hilfsbuch **24**, 319 B.
Pease, H. C., Elektrochemisches Äquivalent des Kohlenstoffes **23**, 466 R.
Pélabon, H., Chemisches Gleichgewicht bei Gasen **23**, 464 R.
Pellini, G., und Salvadori, R., Kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure in Mineralwässern **24**, 149 R.
Perman, E. P., und Atkinson, G. A. S., Dampfdichte des Broms **23**, 465 R.
Pesci, L., Merkurammoniumverbindungen **24**, 149 R.
Peters, C. A., Die Trennung und Bestimmung von Quecksilber als Merkurooxalat **24**, 402.
Peters, F., Elektrometallurgie und Galvanotechnik **24**, 318 B.
Pettit, J. H., Das Minimum der Siedepunktskurve und die Zusammensetzung des Dampfes von Flüssigkeitspaaren **22**, 308 R.
Pfeiffer, P., Über Chromiake. Abhandlung I. Trichlorotripyridinchrom und Triäthylendiaminchromisalze **24**, 279.
Pissarjewsky, L., Die Überuran-, Übermolybdän- und Überwolframsäuren und entsprechende Säuren **24**, 108.
Pitsch, M., s. Michaelis, A.
Pollaci, E., Explosion eines Acetylengasometers infolge Bildung von Acetylenkupfer **24**, 315 R.
Ponsot, A., Chemische Reaktionen in Lösung; Dampfspannung des Lösungsmittels **24**, 314 R.
— Begrenzte chemische Reaktionen in homogenen Systemen. Gesetz der Moduln **24**, 314 R.
Pouget, J., Sulfo- und Selenantimonite **23**, 231 R.
Pozzi-Escot, Mikrochemische Reaktionen des Kupfers **23**, 320 R.
Precht, J., Versuche zur Theorie der photographischen Prozesse **23**, 468 R.

Q.

Quincke, F., Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze **24**, 220.

R.

Rabe, H., Gas- und Flüssigkeitsmessungen **24**, 150 R.
Rathke, R., Robert Wilhelm Bunsen **23**, 393.
Rây, P. C., Quecksilberjodür **23**, 231 R.
Rayleigh, Lord, Diffusion von Argon durch Kautschuk **23**, 466 R.
— Zähigkeit des Argons **23**, 466.
Recoura, A., Über die isomeren Zustände des Chromiacetats **22**, 168 R.
— Die isomeren Zustände des Chromiacetats: anormales, violettes, zweisäuriges Acetat; anormales, grünes, einsäuriges Acetat **22**, 167 R.
Reese, C. L., Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoff **22**, 167 R.
Regelsberger, F., Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Materialien **23**, 232 R.
Reicher, L. Th., s. Jorissen, W. P.
Reinganum, M., Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung **22**, 471 R.
Riban, J., Gasometer mit konstantem, beliebig zu änderndem Druck **24**, 150 R.
Richards, T. W., Über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen; Notiz über feste Lösungen und die Hydrolyse von Chrom- und Eisensalzen **23**, 383.
— Gewichte zu aichen **24**, 151 R.
— und Baxter, G. P., Revision des Atomgewichtes von Kobalt. III. Mitteilung. Die Analyse von Kobaltchlorür und Kobaltoxydul **22**, 221.
— — Revision des Atomgewichtes von Eisen **23**, 245.

Richards, T. W., Collins, E., und Heimrod, G. W., Elektrochemisches Äquivalent des Kupfers und Silbers **23**, 468 R.
Riecke, E., und Simon, H. Th., Physikalische Zeitschrift **22**, 390 B.
Rigaut, A., s. Lang, W. R.
Roozeboom, H. W. B., Umwandlungspunkte von Mischkrystallen **23**, 228 R.
— Erstarrungspunkte von Mischkrystallen **23**, 228 R.
Rosenheim, A., Zur Kenntnis des Osmiums. II. Mitteilung **24**, 420.
— und Itzig, H., Über komplexe Palladiumsalze **23**, 28.
Rothmund, V., Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht **23**, 230 R.
Rubénovitch, E., Wirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupferoxyd, Kupferhydroxyd und Kupferkarbonat **22**, 167 R.
Rüttimann, E., s. Kehrmann, F.
Russell, E. J., Kohlenoxyd und Sauerstoff **23**, 466 R.
— und Smith, N., Schwefeldioxyd und Sauerstoff **23**, 465 R.
Rutherford, E., Thoriumverbindungen und Radioaktivität **23**, 467 R.
— Thorverbindungen und Radioaktivität **23**, 319 R.
Ryland, G., Flüssige Gemische von konstantem Siedepunkte **23**, 229 R.

S.

Sabatier, P., Basische, gemischte Kupferhydroxyd-Silbersalze **22**, 167 R.
— und Senderens, J. B., Kupfer und Acetylen, Cupran **23**, 466 R.
Salvadori, R., s. Pellini, G.
— s. Nasini, R.
Samelson, M., s. Friedheim, C.
Sarghel, J., Über die Elektrolyse der Bromide der Erdalkalien **22**, 165 R.
Saunders, A. P., s. Meyerhoffer, W.
Scarlata, G., Neue Methode für die mechanische Analyse der Erden **24**, 150 R.
Schall, C., Dampfdichte des Schwefels **23**, 465 R.
Schaller, R., Uber Gaswaschapparate und eine schnelle und genaue Methode der Kohlensäurebestimmung **22**, 472 R.
Schaum, K., Über hylotrop-isomere Körperformen. II. **22**, 164 R.
— Theorie des photographischen Prozesses **23**, 468 R.
Schilling, R. v., s. Vorländer, D.
Schneider, R., Wismutoxydul und Wismutsulfür **23**, 231 R.
Schreinemakers, F. A. H., Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Anilin **22**, 309 R.
Schulten, A. de, Wismutsalze **23**, 466 R.
— Cadmiumvanadinite **23**, 466 R.
— Darstellung von Jodkalium und Jodammoniumkarnalliten **23**, 468 R.
Schumann, H., Über die Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak **23**, 43.
Scott, A., Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure **24**, 148 R.
— Neues Sulfid des Arsens **24**, 149.
Sebaldt, F., s. Hantzsch, A.
Seitz, W., s. Abegg, R.
Senderens, J. B., s. Sabatier, P.
Serra, E., Darstellung von Tetrachlormethan **23**, 92 R.
— s. Oddo, G.
Shengle, J. C., und Smith, E. F., Die Fällung von Kupfer durch Zink **22**, 389 R.
Shuyten, M. C., Beginselen der Scheikunde **23**, 96 B.
Sieverts, A., Elektrolytische Herstellung von Hypochloriten **23**, 318 R.
Simon, H. Th., s. Riecke, E.
Smith, C. F., s. Foster, A. R.
Smith, E. F., s. Shengle, J. C.
— s. Tunnel, R. W.
— und Fleck, H., Barnett, E. A., Hall, Cl., Dugan, Cl., Hardin,

W. L., Beobachtungen über Wolfram **23**, 93 R.
Smith, N., s. Russell, E. J.
Smith, S. W. J., Elektrokapillare Phänomene **24**, 148 R.
Smithells, A., Dawson, H. M., und Wilson, H. A., Elektrische Leitfähigkeit von Salzdämpfen **23**, 464 R.
Sperber, J., Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie. I. Teil **22**, 391 B.
Speyers, C. L., Über die van t'Hoff'sche Gleichung und die Molekulargewichte von Flüssigkeiten **22**, 164 R.
Spring, W., Plastizität der Körper und Bildung der Gesteine **23**, 463 R.
— Über den einheitlichen Ursprung der blauen Wasserfarbe **22**, 165 R.
Starck, W., Neue Beiträge zur Kenntnis der Ionen verdünnter Schwefelsäure **22**, 166 R.
Staudenmaier, L., Untersuchungen über Graphit **23**, 92 R.
Stavenhagen, A., Herstellung von Molybdän und Uran mit Hilfe flüssiger Luft **23**, 232 R.
— Kenntnis des Wolframs **23**, 232 R.
Steiger, G., s. Clarke, F. W.
Stoeckel, K., und Vanino, L., Über die Natur der sogenannten kolloïdalen Metalllösungen **22**, 471 R.
Strutt, R. J., Elektrizitätsentladung durch Argon und Helium **23**, 465 R.
Stützl, L., s. Muthmann, W.
Sulc, Ot., Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd **24**, 305.
Szarvasy, E. C., Elektrolyse von Stickstoffwasserstoffverbindungen und von Hydroxylamin **23**, 465 R.

T.

Tammann, G., Über die Grenzen d. festen Zustandes **22**, 164 R.
Tanatar, S., Superoxyde **23**, 465 R.
Taylor, R. L., Einwirkung von Jod auf Alkalien **24**, 148 R.
Thiel, A., Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren **24**, 1.
— s. Küster, F. W.
Thiele, H., Leuchten der Auerglühkörper **24**, 150 R.
Thomas, O., Einwirkung von Stickoxyd auf Chromidichlorhydrin **23**, 232 R.
Thon, E., s. Kahlbaum, G. W. A.
Tolloczko, St., Antimontrichlorid in der Kryoskopie **23**, 317 R.
Tommasi, D., Einwirkung von Magnesium auf Salzlösungen **23**, 92 R.
Traube, M., Gesammelte Abhandlungen **22**, 476 R.
Treadwell, F. P., und Meyer, V., Tabellen zur qualitativen Analyse. 4. Aufl. **22**, 391 B.
Trevor, J. E., Bemerkungen über das Energietheorem **22**, 308 R.
Tunnel, R. W. und Smith, E. F., Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Sulfate, Selenate u. Phosphate **22**, 471 R.

V.

Vanino, L. u. Hauser, O., Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd **24**, 149 R.
— s. Stoeckl, K.
Vanzetti, L., Optische Antipoden unter den Derivaten des vierwertigen Schwefels **24**, 149 R.
Vaubel, W., Neutralisationswärme u. elektrolytische Dissoziation **22**, 388 R.
— Kohlenstoffmolekül **23**, 319 R.
— Stereochemische Forschungen **22**, 473 R.
Venable, F. P., Natur d. Änderung von Violett zu Grün in Lösungen von Chromsalzen **24**, 150 R.
Verschaffelt, J. E., Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz bei Gemengen von Wasserstoff und Kohlendioxyd **23**, 228 R.
Viard, G., Zersetzung von Monomanganophosphat **22**, 390 R.

Vigouroux, E., Molybdänsilicid **23**, 232 R.
— Wirkung des Chlors auf ein Gemisch von Silicium, Kieselsäure und Thonerde **22**, 166 R.
Vitali, D., Einwirkung von Brom auf Kupfersalze **23**, 93 R.
Voege, A. L., Elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat **23**, 465 R.
Vorländer, D., u. v. Schilling, R., Wasserfreie Überchlorsäure **24**, 148 R.
Vriens, J. G. C., Adsorption **23**, 318 R.

W.

Walden, P., Neues anorganisches, ionisierendes Lösungsmittel **23**, 89 R.
— Über einige zusammengesetzte Rhodan- u. Cyanverbindungen **23**, 373.
Walker, J., u. Cormack, W., Dissoziationskonstanten sehr schwacher Säuren **23**, 229 R.
— Hydrolyse und Dissoziationskonstanten **23**, 464 R.
Waring, s. Hodgkinson.
Watters, L. L., s. Mathews, J. A.
Wegscheider, R., Über die Dissoziation der Gase bei konstantem Druck und bei Überschufs eines der Dissoziationsprodukte **22**, 309 R.
— Kinetik der Reaktionen **23**, 317 R.
— Über die Dissoziation des Chlorwasserstoffmethyläthers **22**, 309 R.
Wehrlin, H., s. Lorenz, R.
Weinland, R. F., und Köppen, O., Über fluorierte saure Jodate u. über ein fluoriertes Cäsiumperjodat **22**, 256.
— — Über einige Doppelsalze vom Ferri- und Aluminiumfluorid mit Fluoriden zweiwertiger Metalle **22**, 266.
Weisberg, J., Beobachtungen über die Löslichkeit des Kalkes in Wasser und in zuckerhaltigen Flüssigkeiten **22**, 166 R.
Werner, A., Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen **22**, 91.
Whetham, W. C. D., Ionisation verdünnter Lösungen **24**, 314 R.
Whitlock, T. C., u. Barfield, C. E., Entwässerung von Natriumphosphatkrystallen **22**, 309 R.
Whitney, W. R., Umwandlung von Violett in Grün in Lösungen von Chromsalzen **23**, 392 R.
Wiedeburg, O., Diffusionstheorie **23**, 317 R.
Wildermann, M., Reaktionsgeschwindigkeit u. chemisches Gleichgewicht u. s. w. **23**, 90 R.
— Gefriermethoden **23**, 317 R.
— Gefriermethode in verdünnten Lösungen **23**, 229 R.
— Gefriermethode und Theorie der Lösungen **23**, 463 R.
Williams, P., s. Dawson, H. M.
Wilsing, J., Über den Einflufs des Druckes auf die Wellenlänge der Linien des Wasserstoffspektrums **22**, 165 R.
Wilson, H. A., s. Smithells, A.
Wind, C. H., Phasenregel **23**, 317 R.
Winkler, Cl., Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe **22**, 168 R.
— Wann endet das Zeitalter der Verbrennung? **24**, 320 R.
— L. W., Löslichkeit des Broms in Wasser **22**, 165 R.
Wohlwill, H., Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen **22**, 389 R.
— Chloratbildung **23**, 465 R.
Wyrouboff, G., Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisen **23**, 320 R.

Z.

Zawidzki, Jan. v., Über Rhodanatokobaltiake **22**, 422.
Zunino, V., Neues Hydrat des Aluminiums **24**, 150 R.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg.**

Anleitung
zur
Mikrochemischen Analyse.

Von **H. Behrens,**
Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 96 Figuren im Text. 1899. M. 6.—.

. . . . Über den Wert mikrochemischer Methoden kann kein Zweifel bestehen; hoffen wir, dass das reichliche und sorgfältige Material, das der Verfasser bringt, die Verbreitung dieser Verfahren recht sehr beschleunigt.
Zeitschr. f. physikal. Chemie. (W. O.)

Ende 1899 ist erschienen:

Mikrochemische Technik.

Von **H. Behrens,**
Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

1899. Mark 2.—.

. . . . Es giebt kaum einen Handgriff, Apparat oder irgend welches technische Hilfsmittel für die mikrochemische Analyse, welches nicht eingehend und sorgfältig behandelt wäre. Wer sich für den eleganten mikrochemischen Nachweis von anorganischen oder organischen Körpern interessiert, wird das Buch gewiss mit grofser Freude begrüfsen. **Pharmaz. Zeitung.**

. . . . Hilfsmittel, von dessen zahlreichen Winken und oft überraschend einfachen Kunstgriffen auch derjenige vielfach Nutzen ziehen wird, der nur mehr gelegentlich in die Lage kommt, sich des Mikroskops zu bedienen. **Centralblatt für Agrikulturchemie.**

. . . . herzlich empfohlen sein, in erster Linie natürlich den Analytikern zum intensiven Studium und zur Anregung eines einerseits vielseitigen, andrerseits peniblen Arbeitens, das besonders auch wichtig und lehrreich ist durch die Anwendung einfacher und einfachster Mittel. **Ber. d. D. Pharm. Ges.**

Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Von H. Behrens (Delft).

I. Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Mit 49 Figuren im Text. 1895. Preis M. 2.—.

II. Heft. (Die wichtigsten Faserstoffe.) Mit 18 Figuren im Text und drei Tafeln in Farbendruck. 1896. Preis M. 5.—.

III. Heft. (Aromatische Amine.) Mit 77 Figuren im Text. 1896. Preis M. 4.50.

IV. Heft. (Karbamide und Karbonsäuren.) Mit 94 Figuren im Text. 1897. Preis M. 4.50.

UNIV. OF MICH.
OCT 23 1900

Band XXIV. *Heft 5.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Dorpat, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 4. Oktober 1900. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 1.—.

Inhalt.

Seite

Sachregister für die Bände 22, 23, 24 425

Autorenregister für die Bände 22, 23, 24 441

Titel und Inhaltsverzeichnis zu Band XXIV.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

Professor Dr. Richard Lorenz in Zürich, Polytechnikum

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein gröfserer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von aufsereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Str. 1

zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreifsig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller **Bücher, Sonder-Abzüge, Dissertationen, Monographien** u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie gleich nach Erscheinen unter der Adresse

Professor Dr. F. W. Küster, Clausthal, Bergakademie

ersucht.

---

*Die **Zeitschrift für anorganische Chemie** erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefafst werden. — Ein Band kostet ℳ 12.—.*

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzeile Raum. Bei gröfseren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermäfsigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.